

I. *Der Rückstand der Leidener Batterie als Prüfungsmittel für die Art der Entladung;  
von A. von Oettingen aus Dorpat.*

Wird eine Leidner Batterie entladen, indem man einen Draht mit den beiden Belegungen derselben in Berührung bringt, so verschwindet nach Kohlrausch's Bezeichnung die disponible Ladung <sup>1)</sup>. Hat man darauf die Innenseite der Batterie isolirt, so findet man dieselbe nach einiger Zeit wieder geladen, und diesen Theil der ursprünglich vorhandenen Elektrizitätsmenge hat man den »verborgenen« oder »wiederauftretenden« Rückstand <sup>1)</sup> genannt. Von diesem soll indess in der Folge nicht die Rede seyn, sondern bloß von demjenigen Rückstande, den man gleich nach Entladung der Batterie durch eine Luftstrecke in derselben vorfindet. Nachzuweisen, in wie weit dieser ein wesentliches Merkmal für die Art der Entladung darbietet, ist die Aufgabe nachfolgender Betrachtungen.

Savary <sup>2)</sup> war der erste, der durch seine Versuche über Magnetisirung von Stahladeln zur Annahme alternirender Ströme geführt wurde. Seine nur andeutungsweise mitgetheilten Vorstellungen wurden neuerdings von Feddersen <sup>3)</sup> und Paalzow <sup>4)</sup> als richtig erwiesen.

Ersterer bediente sich des Wheatstone'schen rotirenden Spiegels, letzterer der evacuirten Geißler'schen Röhre.

1) Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 61.

2) Pogg. Ann. Bd. X, S. 100 bis 104.

3) Pogg. Ann. Bd. CVIII, S. 197. Bd. CXII, S. 452. Bd. CXIII, S. 439.

4) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 567 und Berl. Monatsber. 1861.

Ich hatte das Glück, die letzterwähnte Arbeit entstehen zu sehen, indem mein verehrter Freund, Hr. Dr. Paalzow, mir nicht allein die Gelegenheit darbot, allen seinen Untersuchungen beizuwohnen, sondern mich selbst auch zu Forschungen auf demselben Gebiete anregte. Wir haben gemeinschaftlich zahlreiche Beobachtungen angestellt über das Laden der Batterie mit Inductionselektricität, worüber bei einer andern Gelegenheit Mittheilungen gemacht werden sollen.

Nachher habe ich dasselbe Kapitel allein zu untersuchen unternommen und entdeckte dabei, als ich die Selbstentladung der Batterie durch das Inductorium untersuchte, das Vorkommen negativer Rückstände bei positiv geladener Batterie.

Dr. Paalzow, der schon früher bei der Entladung der Batterie negative Rückstände gesucht, aber nur zweifelhaft gefunden hatte, gab mir den Rath, bei der Ladung der Batterie mit der Elektrisirmaschine den Schließungsbogen ähnlich wie den des Inductoriums einzurichten.

Da ich jetzt nicht allein bei solchem, sondern auch bei anders beschaffenem Schließungsbogen häufig negative Rückstände fand, so benutzte ich dieselben, um Fragen über die Entladung der Batterie, mit deren Bearbeitung Dr. Paalzow zum Theil noch nach andern Methoden beschäftigt ist, mit beantworten zu helfen.

Einer noch nicht gedruckten Arbeit von Dr. R. v. Liphart über die Magnetisirung von Stahlnadeln muß ich noch erwähnen, die derselbe, gestützt auf die Merkmale der Art der Entladung, wie sie Dr. Paalzow gegeben, auf die Aufforderung des letzteren hin unternommen hat, aus welcher ich hier nur das Resultat anführe, daß eine sogenannte anomale Magnetisirung nie bei einfachen Entladungen vorkam.

Ueber den Rückstand der Batterie liegen nur wenig Beobachtungen vor. M. van Marum<sup>1)</sup> erwähnt, daß ein

1) M. v. Marum: *Eerste Vervolg der Proefneemingen, gedaan met Teyler's Electrizeer-Machine* Haarlem 1787, p. 9.

Thei  
fsung  
mein  
chei  
klein  
boge  
neue  
haup  
sprü  
der  
I  
nom  
dadu  
ermi  
theo  
Entl  
zeich  
wen  
Nac  
die  
der  
als  
auf  
mit  
eine  
wo  
zur  
1)  
2)  
3)  
4)  
5)  
6)

Theil der Ladung zurückbleibe, wenn ein Stück des Schließungsbogens geschmolzen wird. Messende Versuche sind meines Wissens zuerst von Riefs<sup>1)</sup> angestellt worden, welcher fand, daß der Rückstand bei metallischem Widerstand kleiner ist, als wenn destillirtes Wasser in den Schließungsbogen eingeschaltet wird. Ganz dieselben Versuche wurden neuerdings von Rijke<sup>2)</sup> wiederholt. Feddersen<sup>3)</sup> behauptete ferner, daß der Rückstand im Verhältniß zur ursprünglichen Ladung bei sehr großem Widerstande mit der Schlagweite zunehme.

Ich habe in den nachfolgenden Versuchen das Galvanometer zum Messen der Rückstände angewandt, und war dadurch im Stande, sehr genau den Werth derselben zu ermitteln. Ich will indess vorher in Kürze die leitenden theoretischen Begriffe über den Verlauf einer alternirenden Entladung voranschicken, an welche die nothwendigen Bezeichnungen angeknüpft werden sollen.

Helmholtz<sup>4)</sup> war der erste, der theoretisch die Nothwendigkeit einer solchen Elektricitätsbewegung aussprach. Nachher haben Thomson<sup>5)</sup> und allgemeiner Kirchhoff<sup>6)</sup> die Aufgabe mathematisch behandelt.

Betrachtet man die auf der innern Belegung während der Entladung der Batterie vorhandene Elektricitätsmenge  $q$  als eine Function der Zeit  $t$ , und sieht von dem Vorgange auf dem Schließungsbogen ab, so läßt sich, übereinstimmend mit den Resultaten der beiden genannten Mathematiker, für eine alternirende Entladung folgende Gleichung aufstellen:

$$q = Q \cdot e^{-ht} \left( \cos \frac{2\pi t}{\theta} + \frac{h\theta}{2\pi} \sin \frac{2\pi t}{\theta} \right),$$

wo  $Q$  die Ladung der Batterie bei Beginn der Entladung zur Zeit  $t = 0$  ist.  $\theta$ , die Dauer einer Alternation, und  $h$

1) Lehre von der Reibungselektricität Bd. II S. 576 634 646.

2) Pogg. Ann. Bd. CXIII S. 327.

3) Pogg. Ann. Bd. CIII S. 82 ff.

4) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847 S. 44.

5) Philosoph. Magazine, Juni 1853.

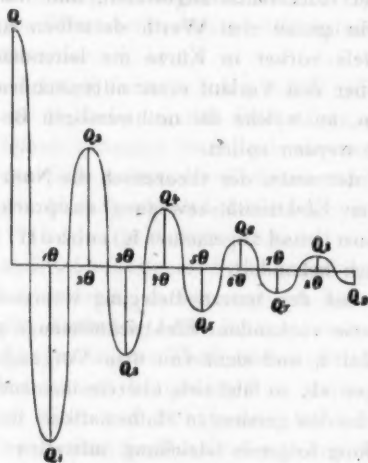
6) Pogg. Ann. Bd. 100 S. 193 und Bd. 102 S. 529.

sind Zahlen, die irgendwie von den Constanten des Schließungsbogens und der Batterie abhängen mögen. Jedesmal, wenn  $t$  ein Vielfaches von  $\theta$  erreicht, ist  $\frac{dq}{dt} = 0$ . Die gleichzeitigen Werthe von  $q$  sind alsdann ihrem absoluten Werth nach Maxima, und zwar positiv oder negativ, je nachdem  $n$  gerade oder ungerade. Bezeichnen wir dieselben mit  $Q, Q_1, Q_2, \dots, Q_{n-1}, Q_n$ , so ist

$$Q_n = (-1)^n \cdot e^{-n\lambda\theta} \cdot Q = m^n \cdot Q,$$

wo also  $m = -e^{-\lambda\theta}$  gesetzt ist. Beistehende Figur giebt

Fig. a.



uns ein Bild dieser Entladung, wo die Zeit  $t$  als Abcisse, und  $q$  als Ordinate aufgetragen ist.

Der Theorie nach ist  $n$ , die Anzahl von Alternationen, streng genommen, unendlich. Im Experiment ist aber stets eine Funkenstrecke im Schließungsbogen, wodurch die Entladung schon früher unterbrochen wird. Da die Entladung in der Schlagweite überhaupt immer

unvollständig ist, so kann es keinen Irrthum veranlassen, wenn ich solche Entladungen, die bei einem dem Coëfficienten  $n$  entsprechenden Maximum einer Alternation abbrechen, „vollständige“ einfache oder alternirende Entladungen nenne, im Gegensatz zu solchen „unvollständigen“, wo die Entladung in irgend einer Phase zwischen zwei Maximalwerthen  $Q_{n-1}$  und  $Q_n$  aufhört. Beispielsweise wäre eine vollständige einfache Entladung diejenige, die von der Zeit  $t = 0$  bis  $t = \theta$  gedauert hat und wo der Rückstand  $-Q_1$  beträgt, eine unvollständige zweifache eine solche, die innerhalb der zweiten





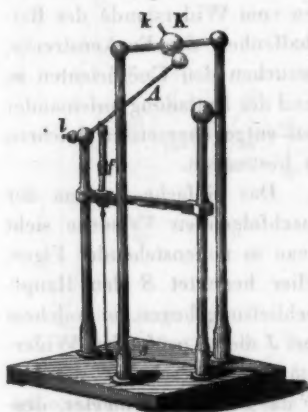
gewandten Mikrometer, das in Millimeter getheilt war, besser verglichen werden konnten.

Die Batterie bestand aus acht vom Mechanicus Herrn Sauerwald gearbeiteten Flaschen von 0,25 □ Meter Belegung, die durch dicke Kupferstangen mit einander verbunden waren. Da die Zusammenstellung mehrerer Flaschen stets in derselben Art geschah, so gebe ich die Capacität derselben summarisch an:

Flaschenzahl	Capacität
1	1,00
2	2,14
4	4,09
8	8,05

An der äußeren Belegung war die Erdleitung *E*, ein Kupferdraht, der zu den Gasröhren des Hauses führte, an

Fig. c.



gebracht. In einem zweiten Schließungsbogen war ein Entladungs- oder Fallapparat, ähnlich wie ihn Riefs <sup>1)</sup> beschrieben hat und ein Galvanometer bei *T* eingeschaltet. Der Entladungsapparat ist in nebenstehender Figur besonders abgebildet. Senkrecht zur Bewegungsebene des Fallarms *A* hat Dr. v. Liphart einen Galgen aus Glasstäben aufsetzen lassen, der in der Mitte eine Metallkugel *K* mit Befestigungsschraube *k* trägt. Eine mit einer Hülse umgebene Feder *f* drückt den Arm *A* gegen *K*. Ein Draht verbindet den Conductor *C* (Fig. a) der Elektrisirmaschine mittelst der Schraube *k* mit dem Fallarm, ein anderer kurzer Draht wurde am Knopf der Batterie und der Klemm-

1) Lehre von der Reibungselektricität. I., §. 365, siehe auch v. Marum: *Tweede Vervolg der Proefneemingen, gedaan met Teyler's Electriczer-Machine.* 1795 S. 203 bis 205 und Taf. V.

schraube  $l$  befestigt. So wird die Batterie durch den Fallarm selbst geladen. Sobald die Entladung durch die Funkenstrecke  $F$  im Hauptschließungsbogen gehört worden, wurde mittelst der Schnur  $s$  (Fig. c) der Arm  $A$  gesenkt, hiermit der Conductor ausgeschlossen, und die Elektrizitätsmenge des Rückstandes durch den Ausschlag am Galvanometer  $G$  gemessen. Letzteres verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Paalzow. Zwei Drahtspiralen, von je 8,6 Meter Länge aus gut isolirtem, 1<sup>mm</sup>,3 dickem Telegraphendraht, in je 36 Windungen gewickelt, umgeben den kupfernen Dämpfer von 58<sup>mm</sup> Durchmesser, innerhalb welches ein magnetischer Stahlspiegel an einem Coconfaden hängt. Mittelst Fernrohr und Scale, die in einer Entfernung von 2,3 Meter vom Spiegel entfernt standen, wurden die Ablenkungen des letzteren gemessen, so daß 1<sup>mm</sup> der Scale einer Winkelbewegung des Spiegels von 44 Bogensekunden entsprach. Die Aufstellung dieser Apparate blieb in der ganzen Reihe der nachfolgenden Untersuchungen unverändert. Der Ausschlag des Galvanometers ist nach Weber<sup>1)</sup>:

$$= -a \int_0^T i dt,$$

wo  $i dt$  die in der Zeit  $dt$  durch einen Querschnitt des Schließungsbogens fließende Elektrizitätsmenge ist. Mithin wird, welche Function der Zeit  $i$  auch seyn mag, die Ablenkung

$$A = -a \int_0^T i dt = -a \int_0^T \frac{dq}{dt} dt = a(Q - R),$$

wenn  $R$  der Rückstand der Batterie zur Zeit  $T$  ist.  $A$ ,  $Q$  und  $R$  sollen stets auf dieselbe Einheit bezogen werden, nämlich auf diejenige Elektrizitätsmenge, die dem Magnet-

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen 1846 S. (78) 266, und Riefs, Lehre von der Reibungselektricität Bd. I §. 502 bis 526. Die ersten Versuche über die Ablenkung der Magnetnadel durch Reibungselektricität rühren von Colladon (Pogg. Ann. Bd. 8 S. 336) und Faraday (Pogg. Ann. Bd. 29 S. 284). her.

spiegel eine Ablenkung von einem Millimeter der Scale ertheilt; dann ist  $A = Q - R$ .

Aus einer einzelnen Rückstandsbeobachtung läßt sich nur selten die Art der Entladung beurtheilen; deshalb mußte stets bei einem bestimmten Widerstande eine ganze Versuchsreihe mit allmählich veränderter Schlagweite angestellt werden. Ich will mit den Beobachtungen beginnen, die die sichersten Schlüsse gestatten und demgemäß zuerst spiralförmige metallische, dann geradlinige Drähte und zuletzt flüssige Widerstände im Schließungsbogen betrachten. Schließelich werde ich nachweisen, daß man mit Hülfe des Galvanometers unter allen Umständen die Ladung der Batterie genau ermitteln kann.

### I. Metallische Widerstände.

#### A. Spiralen.

In den nachfolgend zusammengestellten Versuchsreihen, die an verschiedenen Tagen angestellt wurden, findet man die Dimensionen der Widerstände verzeichnet.

(Hier folgt die Tabelle.)

## Rückstände der Batterie in ihrer Ab

D. Schlagweite. Mm.	1. Widerstand = 60000 Meter Kupferdraht, 0 <sup>mm</sup> ,2 dick mit E								
	a			b			c		
	4 Fl.			2 Fl.			1 Fl.		
0,05	+ 3	+ 3	+3	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+1	
0,09	+ 3,5	+ 3,5		+ 1,5	+ 1,3		+ 2	+0,5	
0,18	+ 3	+ 4	+4	+ 2,3	+ 2,5		+ 2,3	+2	
0,27	0	+ 0,5	+4,5	+ 1	+ 2,7		+ 1	+1,5	
0,36	- 1,7	- 2		0	0		+ 1	+1	
0,45	- 2,5			- 1	- 1,3		+ 0,5	+1	
0,54	- 4,5			- 1,5			0	0	
0,63	- 7	- 9		- 1,5	- 2,5		0	-0,5	
0,72	-11			- 3,7	- 4		- 1		
0,81	-12			- 6			- 2		
0,90	-14			- 6			- 1,5	-1,7	
0,99	-15			- 7			- 1	-2	
1,08	-16			- 7			- 2	-2	
1,17	-17			- 7,5			- 3,0	-3,0	
1,35	0	+ 0,5	II	- 8	- 8		- 3,5	-4	
1,53	+ 2,5			- 0,5	+ 1	II	- 3,5	-4	
1,71	+11			+ 2			0	-1	
1,89	+14			+ 3			+ 1	0	
2,07	+16			+ 7	+ 8		+ 1	+1,5	
2,25	+18			+ 8			+ 1,5	+1,5	
2,47	+20			+10			+ 4	+5	
2,70	+24			+12			+ 6		
2,92	+26			+14			+ 6		
3,15	+31			+16			+ 7		
3,37	+34			+17			+ 8		
3,60	+36			+19			+ 9,5		
3,82	+38			+19	+19		+ 9,5		
4,05	+39	+40		- 2	+20	+23	- 6	+2	
4,27	+43			+24	+ 2		+ 6	+4	
4,50	+45			+24			+11	+9	
4,72	+48			- 2		III	- 0,5	0	
4,95	+10		III	- 3,5			- 3		
6,30				- 7			- 3,5		

ade der Batterie in ihrer Abhängigkeit von dem Widerstande, d

1.						2.			
Meter Kupferdraht, 0 <sup>mm</sup> ,2 dick mit Eisenkern.						Widerstand = 60000 Meter			
b			c			a			b
2 Fl.			1 Fl.			4 Fl.			2 Fl.
+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	+1	+1	+ 2	+ 2	0	-0,6 +1
+ 1,5	+ 1,3		+ 2	+0,5	+1	- 7	- 1,1	-0,9	-1,2 -0
+ 2,3	+ 2,5		+ 2,3	+2	+2	- 2,1	- 2,1		-1,2 -1
+ 1	+ 2,7		+ 1	+1,5	+1,7	- 3,8	- 4,5		-2,0
0	0		+ 1	+1		- 4,6	- 3,4		-2,9 -2
- 1	- 1,3		+ 0,5	+1	+1	- 5,1	- 6,0		-2,4 +0
- 1,5			0	0		+ 1,9	- 0,5	II	+0,6 +1
- 1,5	- 2,5		0	-0,5		+ 0,5	- 8,0		+1,4
- 3,7	- 4		- 1			+ 2,5	+ 3		+2 +3
- 6			- 2			+ 3			+2
- 6			- 1,5	-1,7		+ 1	+ 2,5		+3
- 7			- 1	-2		+ 2			+2,7
- 7			- 2	-2		+ 2,5			+2,9
- 7,5			- 3,0	-3,0		+ 3	+ 3		+3,5 +3
- 8	- 8		- 3,5	-4		+ 3			+4
- 0,5	+ 1	II	- 3,5	-4		+ 5,5			+5
+ 2			0	-1	II	+ 7			+5,5
+ 3			+ 1	0	-1	+ 7,3	+ 8		+6,5
+ 7	+ 8		+ 1	+1,5		+ 9			+8
+ 8			+ 1,5	+1,5		+ 9,5			+7
+10			+ 4	+5		+11			+8,5 +9
+12			+ 6			+11,7			+8,5 +7
+14			+ 6			+13			+0 +0
+16			+ 7			+13,8			+0,7 +0
+17			+ 8			+14,8			-0,5 -0
+19			+ 9,5			+16,0			-0,8
+19	+19		+ 9,5			+17,5			-1,6
- 2	+20	+23	- 6	+2	-4	+18,3			-1,9
+24	+ 2		+ 6	+4		+18,0			-2,7
+24		III	+11	+9	0	+ 5	+19	III	-3,0
- 2			- 0,5	0	III	+ 4			-2,8
- 3,5			- 3			+ 3,5			-3,0
- 7			- 3,5			+ 0,5			-5

# Widerstände, der Schlagweite und der Batterieoberfläche.

2. = 60000 Meter Kupferdraht, 0 <sup>mm</sup> ,2 dick.				3. Widerstand = 5200 Meter, 0 <sup>mm</sup> ,2 dick.			
b 2 Fl.		c 1 Fl.		a 2 Fl.		b 1 Fl.	
-0,6 +1,7 +0,3		+0,3 +0,2 +0,3		0 +0,5 +0,7		+0,5 +0,5	
-1,2 -0,9		-0,6 +0,3 -0,7		-0,5 -1 -1,7		-1,3 -0,7	
-1,2 -1,2		-0,6 -0,7		+1,5 +1 II		+2 +1,5 0	
-2,0		-1,1 -0,9		+0,5 -3 +1,3		+1,7 +1,5	
-2,9 -2,9		-1,2 -0,8		+2,5 +1		+2 +1,5	
-2,4 +0,1 II		+0,2 +0,2 II		+4 +3		+2	
+0,6 +1,8		+1,0 +1,1		+4 +3		+0,5 +4 +4	
+1,4		+0,9 +0,6		+4 +3,8		+3 +2,5	III
+2 +3		+2,0		+0,7 +5		0 +0,5	
+2		+1,5		+2 +5,5 +6		0 0	
+3		+1,8		+1 +7,5 +7 III		-1 -0,5	
+2,7		+1,8		0 +1		-0,5 0	
+2,9		+2,0		+1 +0,5		-2 +1 -1,5	
+3,5 +3,7		+2,2		-1 +1,5 0 -1,3		-1 -2	
+4		+2,5 +2,7		-2 -2		-1 +1,5 +0,7 IV	
+5		+3,0		-2,5		+2 +2	
+5,5		+3,5		-4 -3,5		+2 +2,5	
+6,5		+3		-4	IV	+4	
+8		+3,2 +4		+2		+4	
+7		0 -0,5 III		+3		+5	
+8,5 +9		-0,5		+3,5		+5,5	
+8,5 +7,5		-1,2		+5		+1,5 +6	V
+0 +0,4 III		-1,2		+7		+6,5 +2	
+0,7 +0,3		-1,4		+8 +4		+2,5	
-0,5 -0,5		-1,2 -1,6		+9,5		+1,5	
-0,8		-2,2		+11		+1,5	
-1,6		-2,4		+12	V	0	
-1,9		-2,4 -2,8		+7		-0,5	VI
-2,7		-2,2		+5,3		+0,5 0	
-3,0		-1,6 -2,2		+6,5		+3	
-2,8		+0,5 IV		+8		+3,9	
-3,0		0 +1					
-5		+3 +3					

# Rückstände der Batterie in ihrer Abhängigkeit von dem Widerstand

D. Schlagweite. Mm.	4.				5.			
	Widerstand = 3100 Meter, 0 <sup>mm</sup> ,2 dick.				Widerstand = 1500 Meter, 0 <sup>mm</sup> ,2 dick.			
	a		b		a		b	
	4 Fl.		2 Fl.		4 Fl.		2 Fl.	
0,03					+0,6 +0,4		+ 0,3 +0,3	
0,06	+ 1	+0,5	+0,5	+0,5	-0,6 -0,5		- 0,3 -0,2	
0,09	- 1	0	0	- 1	0 0	II	0 -0,1	II
0,18	+ 2,5 +1,7	+2 II	+1,5 +2	II	+1 +1		+ 0,5 +1,5	
0,27	+ 1 +4	+2	+3 +2,5		+4 +4,5		+ 2,5 +2	
0,36	+ 2 +2,5	+2	+2 +1,5		0 -0,3	III	0 +1	III
0,45	+ 3,8 +3		+3 +2,5		+1,0 -2,5		- 0,3 -0,1	
0,54	+ 4 +5		+1 +4 +3		+3,5 +5	IV	+ 1,3 +2,5	IV
0,63	+ 6,5 +5,5		+1,5 +0,5 +1	III	+5 +5		+ 2 +2,5	
0,72	+ 1 +1,6	III	0 0		+6 +4,5		0 0	V
0,81	- 1,5 -2,2	-3	0 +0,5		+5,5 0	V	+ 0,5 0,9	
0,90	- 1 +1	-2	-0,5 -0,5		+1 +1		- 1,0 -1,5	
0,99	- 1 -1		-1,5 -1		+0,5 +0,1		- 0,7 0	
1,08	- 2 -2,5		-1 -1		-0,6 -2,3		- 1,0 -1,5	
1,17	- 4 -2,5		-0,5 +1,5	IV	-1 -0,3	VI	+ 1 -0,5	VI
1,35	- 2,5 +1	IV	+1,5 +2,5		+1 +1,7		+ 3 +3	
1,53	+ 1,5 +1,5		+2 +2		+2,3 +1,5		+ 3 +4	
1,71	+ 3 +3,5		+3 +3,5		+5 +4	VII	+ 4 +3,5	
1,89	+ 5 +3		+4 +3		-1,3 -0,3		+10,3 +0,5	VII
2,07	+ 7 +5,5		+2 +4		-1 -1		- 2 -0,7	
2,25	+ 7		+4,5		-0,1 +0,5	VIII	+ 1,4 +1,7	VIII
2,47	+ 8		+6 +5	V	+1,5 +0,5		+ 2,3	
2,70	+10 +1 +3	V	+1 +1	VI	+4 +5		+ 3 +4	
2,92	+ 1 +5	VI	+2		+5,5		+ 4	
3,15	+ 2,5		+2,5		+8		+ 3 +4	
3,37	+ 6		+4		+7,5		+ 1,5 +2,5	IX?
3,60	+10		+6	VII	+5,5	IX	+ 2,5	
3,82	+ 0,5 0	VII?	+2 +3	VIII	+5		+ 2	
4,05	+ 4	VIII?	+0		+5		+ 2	
4,27	+ 4		+4		+5		+ 1,5	
4,50			+5		+4		+ 1	
4,95	+ 8		+6		+4		+ 1	X?
5,40					+0,5 +0,1		+ 3	
6,30					+4	X?	+ 3,5	



## 1992-2002 102

Widerstand = 32 Meter, 1<sup>mm</sup>,3 dick.

5.					
Widerstand = 32 Meter, 1mm, 3 dick.					
b Fl.	a 8 Fl.	b 4 Fl.	c 2 Fl.	d 1 Fl.	
+0,3	+2,5 -0,8 -0,4	+0,4 -0,3 -0,2	+0,7 +0,4 +0,2	+0,2 +0,2	
-0,2	+2,2 -0,5 +0,3	+1,4 -0,2 -0,8	+0,3 +0,3 -0,2	+0,4 0 -0,1	
-0,1 II	+3,2 +2,0 +0,0	+2,0 +1,0 0	+1,2 +0,5 0	0 0 0	
+1,5	+3,8 -1,8 +0,7	+2,0 -0,1 -0,2	+1,0 +0,5 0	+0,6 +0,3	
+2 III	+4,5 -1,4 -1,5	+2,1 -0,2 -0,2	+1,4 +1,3 +0,1	+0,6 +0,6	
+1	+4 -1,6 -1,0	+2,5 -0,8 -0,4	+1,4 -0,3 +0,1	+0,6 +0,6 0	
-0,1	+5,0 -1,7 -1,5	+2,7 +2,6	+1,5 -2 0	+0,7 +0,8 0	
+2,5 IV	+5,5 +4,6	+2,6 0	+1,6 +1,5	+0,7 +0,1 0	
+2,5	+4,8 -0,6 -0,2	+2,8 -0,1 0	+1,6 -0,1 0	+0,8 +0,6	
0 V	+0,2 0	+3 +2,7 +2	+1,6 +1,2	+0,6	
0,9	+0,1 0 0	+2,6 +0,1	+1,6 +1,6	+0,8 +0,7	
-1,5	+6 +6 -5,1	+3,1 +2,9	+1,8 +1,7 +1,6	+0,8	
0 VI	0 0 0	+3,0 0	+1,8	+0,7	
-1,5	+5,3 +1,0	+3,2 +3	+1,8 +0,5	+1 +0,5	
-0,5	+1,5	+3,5 0	+0,8 +0,5		
+3	+7 +0,5	+4 +1	+2 +2 +0,5	+1,0 +1,0 +0,1	
+4	+3,1 +2,2	+4 +1 +1	+2,7 +1,1	+1,3 +1,1	
+3,5	+2,7	+5 +1	+2,4 +1,3	+1,3 +1,1	
+0,5 VII	+2,7	+4,5 +1	+2,7	+1,3	
-0,7	+7,5 +7,5 +3	+4,8 +1	+2 +0,8	+1,8 +0,6	
-1,7 VIII		4,9 +5	+0,9 +1	+1,6 +0,5	
		+2,0 +2,0	+2,3 +1	+2,0 +0,9	
-4		+5	+1 +1,5	+2 +1,9	
		+2,8	+1,5	+1,0	
-4 IX?		+5,3 +2	+3,0 +1,7	+1,0	
-2,5		+5	+2,3	+2	
			+1	+2 +2	
X?				+1,7 +2,2	
				+2,2	
				+2	

thun  
sten  
klein  
chen  
mit  
wie  
dritt  
bis  
und  
Per  
mehr

scha  
unse  
der

lum  
fsen  
erst  
ung  
der  
ner  
zah  
gen  
blie  
entr  
weg  
ges  
kan  
Beg

1)

Die Rückstände befolgen, wie man sieht, einen eigenthümlichen periodischen Gang. Sie beginnen bei der kleinsten Schlagweite mit positiven Werthen, welche allmählich kleiner werden, durch 0 hindurchgehend das negative Zeichen annehmen, und nachdem sie ein Maximum erreicht, mit einem plötzlichen Sprung das Zeichen wechseln, dann wiederum bis zu einem Maximum ansteigen, wonach eine dritte Periode mit negativen Rückständen beginnt u. s. f., bis bei kleineren Widerständen der Gang undeutlich wird und die Maxima, nach welchen stets *der Eintritt einer neuen Periode* mit einer römischen Ziffer bezeichnet wurde, nicht mehr mit Sicherheit unterschieden werden können.

Legen wir die in der Einleitung vorgebrachte Anschauung für den Verlauf <sup>1)</sup> einer alternirenden Entladung unserer Betrachtung zu Grunde, so läßt sich sehr einfach der Zusammenhang dieser Beobachtungen erkennen.

Bleiben wir zunächst bei der ersten Periode der Columnne I stehen, so beweisen uns die verhältnißmäßig großen negativen Rückstände, daß die Entladungen bei dem ersten, oder dem dritten, oder allgemein in der Nähe eines ungeraden Maximums von  $q$  abgebrochen sind. So lange der Gang der Rückstände *stetig* verläuft, wie wir es *innerhalb einer Periode* sehen, *ändert sich auch nicht die Anzahl von Alternationen*; bei dem plötzlichen Sprung dagegen hat die negative Ladung, die bisher in der Flasche geblieben war, jetzt bei der vergrößerten Schlagweite eine entsprechend höhere Dichtigkeit erreicht, so daß eine Bewegung der Elektrizität in der vorübergehenden entgegengesetzten Richtung, d. h. *eine neue Alternation beginnen kann*. Es würde mithin einer geraden römischen Zahl der Beginn einer geraden Anzahl von Alternationen entsprechen.

Vergleicht man die in irgend einer Verticalcolumnne

- 1) Nach der physikalischen Hypothese von einem einzigen elektrischen Fluidum ist es leichter, sich den Vorgang zu versinnlichen. Es sinkt die Batterie bei der ersten Alternation um  $Q_1$  unter diejenige Elektrizitätsmenge herab, die dem neutralen Zustande entspricht. Bei der zweiten strömt  $Q_1 + Q_2$  wieder in die Batterie zurück u. s. w.

(z. B. 1 a, b, c) bei verschiedener Oberfläche gewonnenen Maxima mit einander, so überzeugt man sich bald, daß die Dichtigkeit stets dieselbe, (in 1. a =  $\frac{17}{4}$ ; in 1. b =  $\frac{8}{2}$ ; in c =  $\frac{4}{1}$ ). Verfolgen wir die Rückstände der zweiten Periode, so steigt die Dichtigkeit derselben rasch an, das Maximum ist weit größer, als bei der ersten Periode, aber die Dichtigkeit wiederum bei allen Oberflächen dieselbe:  $\frac{48}{4}$ ;  $\frac{24}{2}$ ;  $\frac{11}{1}$  oder in Col. 2:  $\frac{19}{4}$ ;  $\frac{9}{2}$ ;  $\frac{4}{1}$ . Daraus schliesse ich, daß zur *Rückwärtsbewegung der Elektrizität in einer der vorhergehenden entgegengesetzten Richtung eine bestimmte, von der Länge der bereits durchbrochenen Funkenstrecke abhängige Dichtigkeit gehört.*

Dasselbe Resultat ergibt sich auch schon aus der That-  
sache, daß es möglich ist, eine Leidener Batterie mit Inductionselektrizität bleibend zu laden, und die Elektrizität nicht durch die, durch den Inductionsfunken vorgebildete Funkenstrecke hindurch ins Inductorium zurückfließt. Diefes geschieht allerdings, aber nur bei einer bestimmten von der Schlagweite abhängigen Dichtigkeit, wie ich an einem andern Orte zeigen werde.

Allein nicht bloß die Länge, sondern auch die Beschaffenheit der Funkenstrecke, d. h. die *Art ihrer Modification* ist von Einfluß. Nur so ist es verständlich, weshalb die dritte Periode in Columne 2 bei einer Dichtigkeit ( $\frac{19}{4}$ ) beginnen kann, wo in Columne 1 der Rückstand + 45 (Dichtigkeit  $\frac{45}{4}$ ) bei derselben Schlagweite noch in der Batterie zurückbleibt.

Gehen wir weiter zu den übrigen Versuchsreihen über, so erkennen wir bald, daß es noch eine zweite Ursache für den früheren Eintritt der Perioden giebt.

Ich werde voraussetzen, daß wir von der Schlagweite 0 bis II in allen Columnen einfache Entladungen haben, (der Beweis kann erst später gegeben werden) so haben

wir nach dem vorhin angeführten von II bis III zweifache, von III bis IV dreifache Entladungen u. s. w.

Man bemerkt nun sogleich, daß die zweite Periode nicht allein um so früher beginnt, je kleiner der Widerstand, sondern daß alsdann auch die Anzahl von Alternationen mit der Schlagweite schneller zunimmt, so daß wir z. B. bei derselben Schlagweite 1,71 einmal eine zweifache (Columnne 2*b*), dann eine dreifache (Columnne 3*a*), ferner eine vierfache (Columnne 4*b*), und schließlich eine sechsfache Entladung haben (Columnne 5*b*). Bei den drei letzten hat nun der Rückstand denselben Werth 3,5, folglich muß, je kleiner der Widerstand, um so größer der Coefficient  $m$  seyn, der das Verhältniß der während der Entladung aufeinander folgenden Maxima der Ladung entgegengesetzten Zeichen angiebt.

Giebt man dieses zu, so wird also, wenigstens innerhalb Gräuzen, in denen die vorliegenden Versuche angestellt sind, die Anzahl von Alternationen bei ein und derselben Schlagweite um so größer seyn, je kleiner der Widerstand ist, erstens weil der Coefficient  $m$  größer ist, und zweitens weil eine neue Alternation bei geringerer Dichtigkeit beginnen kann, da die Funkenstrecke durch die heftigere Entladung stärker erwärmt wird, und vielleicht auch wegen der geringeren Dauer der Entladung weniger Zeit zur Abkühlung hat.

Daraus ergibt sich dann von selbst, weshalb die Rückstände im Allgemeinen um so höhere Werthe erreichen, je größer der Widerstand, und worin die Inconstanzen ihren Grund haben, die wir vielfach an der Gränzschlagweite zwischen zwei Perioden sehen. (Schlagweite  $D=4,05$  und 4,27 in 1*b* und 2*a*;  $D=0,47$  in 2*b* und  $D=0,54$  in 4*b*). Das Maximum nämlich, bei welchem die eine Entladung abbrach, kann ein zweites Mal, weil die Ladung der Batterie auch bei unveränderter Schlagweite nie ganz constant ist, ein wenig größer seyn, so daß eine neue Alternation beginnen kann und in Folge dessen der beobachtete Rückstand bedeutend vom ersten abweichen, und in der Regel

sogar das entgegengesetzte Zeichen haben wird. Beispiele der Art sehen wir in Columnne 6 bei 32 Meter Widerstand fast bei allen Schlagweiten. Es wurde in dieser Versuchsreihe immer zuerst der größere, dann der kleinere, häufig negative Rückstand notirt, der dann einer Entladung entspricht, die eine Alternation mehr hatte. Die Perioden sind der Art zusammengedrückt, daß keine Gränzpunkte zwischen denselben angegeben werden können, und die Anzahl von Alternationen läßt sich hier nicht mehr ermitteln.

Der Bestimmung von  $m$  für einen bestimmten Widerstand stehen in dieser Form der Versuche vielerlei Hindernisse im Wege. Es läßt sich nämlich erstens niemals sicher bestimmen, ob der beobachtete Rückstand einer vollständigen Entladung entspricht, in dem Sinne des Wortes, wie es oben definiert wurde. Die einfachen Entladungen mit positivem Rückstande sind jedenfalls unvollständig, ferner diejenigen, wo eine neue Alternation soeben beginnt, wie gleichfalls aus dem absoluten Werth des Rückstandes hervorgeht, (Beispiele Columnne 2a III, 1a und b II); unsicher bleibt es aber, wann die vollständige Entladung eintritt. Besser wäre  $m$  bei kleineren Widerständen annähernd zu bestimmen, wo man mehrere Alternationen hat und in der Gleichung  $R = m \cdot Q$ , die bekannten Werthe, für  $R$ ,  $n$  und  $Q$  einzusetzen hätte.  $Q$  läßt sich ermitteln, wenn man die Ablenkung  $A$  im Hauptschließungsbogen mißt, da stets  $Q = A + R$  ist (s. S. 549).

So habe ich versucht, aus den Rückständen bei der Schlagweite 1,71, und der derselben entsprechenden Ladung, die  $= +29$  beobachtet wurde, folgende Werthe zu berechnen.

Für den Widerstand

der Columnne

M.

nach der Gleichung

$$2 \quad -0,41 \quad 5,0 = m^2 \cdot 29$$

$$3 \quad -0,49 \quad 3,5 = m^3 \cdot 29$$

$$4 \quad -0,59 \quad 3,5 = m^4 \cdot 29$$

$$5 \quad -0,69 \quad 2,5 = m^6 \cdot 29$$

Wir erhalten so ein deutliches Bild vom Verlaufe der

Entladungen, obgleich diese Bestimmung von  $m$  nicht zuverlässig ist, auch wenn wirklich die Abnahme der Maxima in einem geometrischen Verhältniss stattfinden sollte. Eine nach diesen Werthen berechnete Rückstandsreihe stimmt allerdings ziemlich gut mit dem Gange der Beobachtungen; allein je kleiner die Schlagweite, um so gröfser sind die Abweichungen, und zwar sind die berechneten Werthe stets zu grofs. Es wäre denkbar, dafs die Funkenstrecke bei jeder einzelnen Alternation einen die Elektricitätsbewegung hemmenden Einfluss ausübt, so dafs die Maxima um so mehr von dem berechneten Werthe abweichen, je geringer die Dichtigkeit der Ladung beim Beginn der Alternation ist. Nur so werden einfache Entladungen mit positiven Rückständen begreiflich bei solchen Widerständen wie sie hier angewandt sind. Ich mufs indess auf einen andern Uebelstand aufmerksam machen, der für sich allein schon zum Theil die angedeuteten Abweichungen erklärt.

Vergleicht man nämlich die einzelnen Perioden einer Versuchsreihe unter einander, so sieht man, dafs die positiven Maxima mit der Schlagweite gröfsere Werthe erhalten, während die negativen zurückbleiben, oft sogar blofs ein Minimum positiven Zeichens erreicht wird (3b VI und 5a b X), so dafs es überhaupt fraglich wird, ob mit diesem Wendepunkt wirklich eine neue Alternation auftritt. Mir scheint es indess, als müfsten diese positiven Rückstände doch als negative angesehen werden, die aber ihrem eigentlichen Wesen nach durch verschiedene Ursachen verdeckt erscheinen. Die Batterie ist erstens gleich nach der Entladung noch mit dem Conductor der Elektrisirmaschine in Verbindung, wodurch ein Theil des hypothetisch negativen Rückstandes sich neutralisirt nach der stark positiv elektrischen Scheibe der Maschine hin; weshalb auch die oben beschriebene Einrichtung des Entladungsapparats zur möglichsten Verminderung des Fehlers mir wichtig scheint. Zweitens ist def in der ersten Zeit nach der Entladung »wiederauftretende« Rückstand nicht unbedeutend und stets positiv. Drittens endlich ist in der geladenen Batterie ein

Ueberschufs an freier positiver Elektricität vorhanden, von dem aus die Rückstandswerthe gerechnet werden müßten. Der Gang der Entladung wird dadurch sonst nicht gestört<sup>1)</sup>, da während derselben nur die Differenz der Dichtigkeiten auf den beiden Kugeln des Funkenmessers in Betracht kommt, ähnlich wie der galvanische Strom derselbe bleibt, wenn dem ganzen System freie Elektricität mitgetheilt ist, oder was dasselbe wäre, der Schließungsbogen irgendwo ableitend berührt wird.

Daraus folgt, dafs sämtliche Rückstandswerthe um eine der Schlagweite nahezu proportionale Gröfse vermindert werden müßten, wenn man die in Rechnung zu bringenden Maxima der Alternationen kennen wollte, ein Versuch, den ich noch nicht gemacht, weil ich glaube, dafs er einer speciellen Untersuchung bedürfte.

Um die Ladung der Batterie  $Q$  bestimmen zu können, liefs ich mir von dem Hrn. Mechanikus Sauerwald ein zweites Galvanometer construiren, welches genau dieselben Dimensionen hat, wie das früher beschriebene. Nachdem ich die beiden Instrumente in ein und denselben Schließungsbogen eingeschaltet hatte, wurden die Ablenkungen gleichzeitig von zwei Beobachtern abgelesen. Durch eine geringe Verschiebung der einen Spirale des neuen Galvanometers gelang es, eine solche Einstellung zu treffen, dafs die Ausschläge beider Apparate gleich wurden, und sich dann bei jedweder Schlagweite gleich blieben. Dann wurde das ältere in den Hauptschließungsbogen  $S$  (Fig.  $b$ ), das neue in die Nebenschließung, die den Fallapparat enthielt, eingeschaltet.

Ich führe hier nur eine Versuchsreihe an, die mit dem Widerstande von 60000 Meter.Kupferdraht angestellt wurde.

1) Pogg. Ann. Bd. C, S. 209.



$A$  = Ablenkung des Galvanometers im Hauptschließungsbogen;

$R$  = Ablenkung durch den Rückstand;  $Q$  berechnet  $= A + R$ .

Widerstand 60000 Meter, Kupferdraht, 0<sup>mm</sup>,2 dick.

Oberfläche.	4.			2.		
D. Schlagweite. Mm.	A	R	Q	A	R	Q
0,03	+3	+ 2	+5	+ 2	+ 0,9	+2,9
	3,5	+ 1,5	5	2	+ 0,8	2,8
	+3	+ 2	5	3	+ 0,4	3,4
0,06	6	+ 2	8			
"	6	+ 2,3	8,3			
0,09	8,5	+ 0,9	9,4	3,4	+ 1,2	4,6
	8	+ 1,2	9,2	4,0	+ 0,5	4,5
	8	+ 1,3	9,3	4,0	+ 0,5	4,5
0,18	15	- 1,2	13,8	6,5	0	6,5
"	15,2	- 1,3	13,9	6,7	- 0,2	6,5
"	16,0	- 2,0	14,0	7,0	- 0,3	6,7
0,27	22	- 3,5	18,5	+11	- 1,5	9,5
"	20,5	- 3,0	17,5	10	- 1,0	9,0
"	21,5	- 3,1	18,4	11,5	- 2,0	9,5
"	22,5	- 4,1	18,4	9,2	- 0,5	8,7
0,36	24	- 5,2	18,8	12,3	- 2,2	10,1
"	25	- 5,0	20,0	14,8	- 3,0	11,8
"	23	- 4,0	19,0	13	- 2,5	10,5
0,45	33	- 6,9	26,1	15,5	- 0,9	14,6
	33	- 6,5	26,5	13,5	0	13,5
	34	- 8,2	25,8	14	- 1,0	13,0
0,54	37	- 7	30,0	15	+ 0,1	15,1
	31	+ 1,5	32,5	17	- 4,5	12,5
	30	+ 2,0	32,0	14	+ 2,0	16,0
0,63	34,5	+ 2,5	37	16	+ 3,0	19,0
	43	- 8	35	15	+ 2,0	17
	34,5	+ 3,0	37,5	15,5	+ 2,5	18
0,81	37	+ 2	39	16	+ 3,7	19,7
	45	- 9	36			
	36	+ 3	39			
1,17	42	+ 4,5	46,5	19,5	+ 5	24,5
	42,5	+ 5,5	48,0	19,1	+ 4,5	23,5
1,53	48	+ 7,0	55	23	+ 5	28
	48	+ 7,5	55,5	23	+ 5,5	28,5
1,89	52	+ 6,2	58,2	24	+ 5,5	29,5
	53	+ 5,5	58,5	24,5	+16,0	30,5
2,25	58	+ 8,7	66,7	27	+ 7,5	34,5
	58	+ 9,0	67,0	27	+ 6,5	33,5
2,70	67	+12	79	34	+ 6,8	40,8
	68	+13	81	32	+ 7,0	39
3,15	74	+14	88	45	0	45
	75	+13	88	46	+ 0,5	46,5

Oberfläche.	1.			2.		
<i>D.</i> Schlagweite. Mm.	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>Q</i>	<i>A</i>	<i>R</i>	<i>Q</i>
3,60	84	+ 17	101	52	0	52
	84	+ 17,5	101,5	53	- 1,0	52
4,05	91	+ 17	108	59	- 1,4	57,6
	90	+ 17	107	58	- 1,2	56,8
4,50	100	+ 20,5	120,5	65	- 2,0	63,0
	99	+ 20	119			
4,72	104	+ 21	125	70	- 2,8	67,2
	104	+ 20,5	124,5	69	- 3,0	66,0
4,95	126	+ 3	429	72	- 3,5	68,5
	127	+ 3	130			
5,40				78	- 3,5	74,5
6,30				90	- 4,0	86,0

Der Eintritt der Perioden geschieht bei derselben Schlagweite, wie in Columne 2 der früheren Versuchsreihe. Das aus *A* und *R* berechnete *Q* verläuft stetig, während *A* an den Gränzschlagweiten einen ganz eigenthümlichen Gang befolgt, beim Beginn der zweiten Periode ab- während *Q* wie gehörig zu nimmt. Durch die zweite Alternation ist dem Spiegel ein neuer Impuls in entgegengesetzter Richtung ertheilt worden. Aus demselben Grunde nimmt bei Schlagweite *D* = 4,95 die Ablenkung *A* um mehr als 20 Scalentheile zu, während die Ladung langsam anwächst. Später werde ich zeigen, daß unter allen Umständen diese Bestimmung der Ladung bei jedem Schließungsbogen möglich. Lehrreiche Beispiele, die wir der inconstanten Ladung verdanken, sieht man namentlich bei dem Eintritt der zweiten Periode, wo stets der schwächeren Ladung eine einfache Entladung mit negativem Rückstand entspricht. Aus allen Beobachtungen am Ende der zweiten Periode (*D* = 3,15 bis 4,72), wo wir am ehesten rechnen dürfen, das Maximum der zweiten Alternation zu beobachten, ergibt sich  $m = -\sqrt{\frac{R}{Q}}$  nahezu = - 0,41.

Der Gang der Perioden wäre offenbar ein anderer gewesen, wenn entweder die Glasdicke, oder die isolirende

Substanz der Batteriefaschen verändert worden wäre. Auf diese Versuche war ich indess nicht eingerichtet und beschränkte mich auf eine andere Art, die Dichtigkeit der Elektrizität bei gleich langer Luftstrecke zu verändern. Man erreicht dies am besten dadurch, daß man die Batterie durch ihren eigenen Schließungsbogen mit Inductionselektricität ladet, worauf ich diesmal nicht eingehe, obgleich durch diese Versuche am sichersten der Beweis geführt werden kann, daß die ersten Entladungen bis II wirklich einfach gerichtete sind. Durch einen mehrfach unterbrochenen Schließungsbogen erreicht man auch den genannten Zweck, sowie durch veränderte Form der Elektroden.

Einen extremen Fall will ich anführen, wo ich zwei Spitzen aus Messing am Funkenmesser anbrachte. Die jeder Beobachtung in Klammern beigefügte Zahl bezeichnet die Anzahl von Umdrehungen der Elektrisirmaschine, zur ungefähren Schätzung der Ladung. Für nebeneinander angestellte Beobachtung genügt dieses Mittel vollkommen.

Widerstand = 60000 Meter Kupferdraht. Am Funkenmesser zwei Spitzen.

Oberfläche.	4.	2.	1.
Schlagweite.	Rückstand.	Rückstand.	Rückstand.
0,04	+ 2 (1,8)	+ 1,3 (0,6)	+ 0,1 (0,5)
0,08	+ 2 (2,0)	+ 0,7 (1,3)	+ 0,1 (0,6)
0,12	- 2,3 (4,2)	- 1,5 (2,3)	- 0,1 (0,7)
0,16	- 3 (5,0)	- 0 (2,1)	0 (1,1)
0,2	+ 3 (3,6)	+ 0,5 (2,0)	- 0,7 (1,4)
"	- 1 (5,0)	- 2,1 (2,7)	
"	- 2,2 (6,0)		
0,3	- 3 (6,5)	+ 2 (2,3)	+ 0,3 (1,5)
"		- 2,0 (3,3)	- 0,2 (2,0)
"			- 0,7 (1,2)
0,4	- 2,2 (6,8)	- 1,1 (2,7)	0 (1,6)
"	- 5 (9,3)	- 1,1 (2,7)	- 1 (1,6)
0,5	- 3 (7,0)	- 1,3 (3,5)	- 0,1 (2,3)
0,6	- 4,7 (9)	- 2 (3,5)	+ 1,5 (1,0)
"			- 1 (1,6)
"			- 1 (1,6)
0,8	- 3 (8,5)	- 2 (4,4)	- 1,5 (2,4)
1,0	- 4 (9,1)	- 3,1 (4,9)	- 1 (2,3)
1,4	- 5 (11)	- 3,7 (5,9)	- 1 (2,9)
1,8	- 6 (13,5)	- 4 (6,5)	- 1 (2,9)
2,2	- 6 (15)	- 4 (9,7)	- 1,2 (2,9)

Oberfläche. Schlagweite.	4.	2.	1.
2,6	— 7,5 (18)	— 3,4 (8,5)	— 1,5 (3,1)
3,0	— 5,5 (16)	— 2,7 (8)	— 2 (3,2)
3,5	— 7 (18,3)	— 5 (10,4)	— 1 (3,2)
4,0	— 6 (19)	— 4 (9,5)	— 1 (3,6)
4,5	— 7 (19,8)	— 4,3 (10,2)	— 2 (4,5)
5,0	— 7 (23)	— 4 (11,5)	— 2 (4,9)
6,0		+ 16 Büschel	— 2,3 (6,2)
7,0		+ 19 "	+ 9 Büschel
10,0			+ 9,5 "
20,0			+ 11,5 "
40,0		+ 34	+ 16,5 "
60,0		+ 40	+ 20 "

Die Rückstände, fast durchgängig negativ, verlaufen nicht ganz constant, was bei der angewandten Form der Elektroden nicht auffallen kann. Sämmtliche Entladungen waren hier einfach, die einzelnen positiven Rückstände entsprachen unvollständigen einfachen, *gewiss nicht* alternirenden Entladungen, wie aus der entsprechenden Anzahl von Umdrehungen sicher zu schliessen ist. Die Dichtigkeit der Batterie ist bei dieser Form der Elektroden im Moment der Entladung viel geringer als sonst, ebenso das erste negative Maximum, das gar nicht mehr die Höhe erreicht, die zum Beginn einer zweiten Alternation erforderlich wäre. Bei 6<sup>mm</sup>,0 beginnt eine drei bis vier Sekunden lang hörbare Büschelentladung, die bei einer ganz bestimmten von der Schlagweite abhängigen Dichtigkeit abbricht.

Sehr eigenthümlich verlaufende Rückstände erhielt ich mit anderer Form von Elektroden, z. B. von Spitze zu Platte, und umgekehrt; ich will diese indeß um des kostbaren Raumes willen übergehen.

Wenn der Schließungsbogen der Batterie an mehreren Stellen unterbrochen ist, so wird voraussichtlich die Anzahl von Alternationen eine verhältnißmäßig geringere seyn, da der Beginn einer neuen jetzt von der Beschaffenheit mehrerer Funkenstrecken abhängen wird. Durch die nun eintretenden Veränderungen wird man auch ein Urtheil gewinnen über den *Einfluss beliebiger Einschaltungen* auf die

Art d  
folgen  
schen  
besch  
Funkt  
Elekt  
von e  
S. 584  
D  
Resul  
der E

Art der Entladung. Mit Hrn. Dr. Paalzow habe ich nachfolgende Versuchsreihe angestellt, wo außer dem metallischen Widerstande noch die in Pogg. Ann. Bd. 112, S. 573 beschriebene Geißler'sche Röhre No. 3 und ein zweites Funkenmikrometer im Schließungsbogen sich befand, dessen Elektroden, zwei messingene Spitzen, unverändert  $0^{\text{mm}},1$  von einander abstanden, und der Funke nach der (a. a. O. S. 584) angegebenen Art mit der Lupe beobachtet wurde.

Da in *keinem einzigen* Falle die Spitzen ein anderes Resultat als die Röhre ergaben, so bezieht sich die Angabe der Erscheinungen auf beide Prüfungsmittel.

Rückstände der Batterie mit Einschaltung einer Geißler'schen Röhre in den Schließungsbogen  
von 60000 Meter Kupferdraht, 0,2mm Dicke.

Oberfläche. Schlagweite.	8.	4.	2.	Oberfläche. Schlagweite.	4.	2.
	Rückstand.	Rückstand.	Rückstand.		Rückstand.	Rückstand.
0,00	+ 39 einfach	+ 15 einfach	+ 9 einfach	1,71	+ 11 altern.	- 7 einfach
"	- 10 "	+ 18 "	+ 7 "	"	- 24 einfach	- 9 "
"	- 11 "	"	"	"	- 24 "	"
"	+ 30 "	"	"	1,80	- 25 "	+ 3 altern.
"	+ 31 "	"	"	"	"	- 10,5 einfach
"	+ 30 "	"	"	"	"	- 1,5 altern.
0,05	+ 10 "	"	"	1,89	+ 11 altern.	- 12 einfach
"	+ 44 "	+ 20 "	+ 10 "	"	+ 10 "	- 12 "
0,09	+ 49 "	"	+ 11 "	"	+ 11 "	5,5 altern.
0,36	"	"	- 1 "	1,98	+ 10 "	+ 8 "
0,54	"	"	- 1,5 "	2,07	+ 11 "	+ 7 "
0,63	- 16 "	"	"	"	- 26 einfach	- 13 einfach
"	- 18 "	"	"	"	+ 15 altern.	+ 8 altern.
"	- 18 "	"	"	"	+ 16 "	"
0,72	- 19,5 "	- 10 "	- 2,5 "	"	+ 16 "	+ 8 "
"	- 26 "	- 15 "	- 4,5 "	2,25	+ 18 "	- 14 einfach
0,90	- 20 "	- 7 "	"	2,43	"	- 10 altern.
"	"	+ 38 "	- 7 "	"	+ 15 "	+ 11 "
1,08	"	- 15 "	"	2,61	"	+ 11,5 "
"	"	- 20 "	"	"	+ 21 "	+ 11 "
1,26	"	- 21,5 "	- 11 "	2,79	+ 22 "	"
1,44	"	+ 8 altern.	+ 4 altern.	2,97	+ 24 "	+ 12 "
1,62	+ 6 altern.	- 5 schwach altern.	- 12 einfach	3,15	+ 26 "	+ 12 "
"	"	- 24 einfach	- 11 "	3,33	"	+ 13 "
"	"	- 22 "	"	3,81	"	+ 21 altern.
"	"	"	"	4,50	"	+ 1,5 altern.

Ma  
stände  
die Al  
oder c  
Entlad  
stand  
chen  
größes  
die en  
deutlic  
chen  
digen  
teren  
In  
zige  
tel vo  
Di  
von A  
ben z  
taten  
mener  
änder  
finden  
der B  
schen  
durch  
sichtl  
digke  
ladun  
Io  
5mm  
Dure  
festig  
befan  
zu o  
gen a  
bis

Man sieht, daß bis zu den höchsten negativen Rückständen die Entladung stets als einfach sich erwies; treten die Alternationen auf, so entspricht der positive Rückstand, oder ein kleinerer negativer Rückstand der alternirenden Entladung so z. B. bei Schlagweite  $D = 1,62$  der Rückstand  $-5$  einer unvollständigen zweifachen. Die zweifachen Entladungen treten, wie vorauszusehen war, bei viel größerer Schlagweite auf, als früher (Tafel, S. 520 Col. 2); die erste dreifache beginnt offenbar bei  $D = 4,5$ . Sehr deutlich unterscheiden sich hier die unvollständigen einfachen mit großen positiven Rückständen von den vollständigen einfachen. Die Lichterscheinungen waren bei letzteren dieselben wie bei jenen, nur bedeutend heller.

In der ganzen Versuchsreihe findet man *nicht eine einzige* Beobachtung, wo die *drei verschiedenen Prüfungsmit-* tel von einander abweichende Resultate gegeben hätten.

Die Methode, mit dem rotirenden Spiegel die Anzahl von Alternationen einer Entladung und die Dauer derselben zu bestimmen, hatte Feddersen zu wichtigen Resultaten geführt. Diese Methode ist indess nicht mit vollkommener Sicherheit in allen Fällen anzuwenden, wenn veränderliche Funkenstrecken im Schließungsbogen sich befinden. Wenn wirklich, wie früher nachgewiesen worden, der Beginn einer neuen Alternation von der Relation zwischen der Dichtigkeit eines Maximums und der Länge der durchbrochenen Funkenstrecke abhängt, so muß voraussichtlich der Rückstand sich ändern je nach der Geschwindigkeit, mit der die Funkenstrecke sich während der Entladung vergrößert.

Ich ließ die Elektrizität von einem Metallkugélchen von 5<sup>mm</sup> Durchmesser nach einem zweiten Kugélchen von 3<sup>mm</sup> Durchmesser, welches an einem Stift von 100<sup>mm</sup> Länge befestigt war, überspringen. Das andere Ende des letzteren befand sich in der Axe eines Rotationsapparates, wie er zu optischen Versuchen über subjective Farbenerscheinungen angewandt wird. Die Axe machte in der Sekunde 130 bis 150 Umdrehungen, so daß das kleinere Kugélchen,

dessen Stift senkrecht auf der Rotationsaxe stand, einen Weg von ungefähr 80 bis 90 Meter in der Sekunde zurücklegte. Wurden jetzt spiralförmige Drähte von beträchtlicher Länge eingeschaltet, so war der Funke oft von ansehnlicher Länge. Bei 3100 Meter Kupferdraht und einer Schlagweite von 3<sup>mm</sup> konnte ich Funken erhalten, die einen vollen Kreis bildeten. Der rotirende Spiegel mußte von solch einem Funken, ein objectives Bild geben, das zwei volle Umkreise bedecken würde!

Um auf der matten Glastafel ein vollständiges Bild der Entladung zu erhalten, mußte der rotirende Spiegel, den Dr. Paalzow nach dem Vorbilde des Feddersen'schen hatte machen lassen, langsam mit der Hand in Bewegung gesetzt werden; dann erschienen die Alternationen von einander getrennt. Bei mäßiger Rotationsgeschwindigkeit war bereits bloß die erste Entladung sichtbar, über das Vorhandenseyn einer zweiten liefs sich so nichts bestimmen. Allein die Rückstände verriethen jetzt den Vorgang.

War der Stift in Ruhe, so wurde eine Versuchsreihe gemacht zur Bestimmung der Anzahl von Alternationen, die bei der gewünschten Schlagweite stattfand. Auf unzweifelhafte Weise ergaben sich vier Alternationen bei der Schlagweite 3<sup>mm</sup>, 4. Bei acht Flaschen betrug die Ablenkung des Magnetspiegels im Hauptschließungsbogen + 159, der Rückstand + 10. Jetzt wurde der Stift, der die eine Elektrode trug, in Rotation versetzt, und jedesmal nach erfolgter Entladung der Rückstand beobachtet. War die Geschwindigkeit gering, so schwankte der Rückstand; bald war er negativ, bald positiv, groß oder klein. Bei etwa 30 Rotationen in der Sekunde wurden bereits bloß negative Rückstände beobachtet, das Maximum derselben betrug — 92. Bei drei Flaschen wurden die Rückstände — 31, — 36, bei zwei Flaschen — 22, — 21 beobachtet. Constante Zahlen sind bei diesen Versuchen selbstverständlich nicht zu erhalten. Es war also durch die Vergrößerung der Schlagweite während der Entladung aus der vierfachen eine einfache Entladung geworden, und zugleich der



unmittelbare Beweis gewonnen, daß erstens die Batterie zu einer namhaften Höhe der Ladung entgegengesetzten Zeichens gekommen war, und zweitens, daß die Alternationen von der Funkenstrecke abhängen in der Art, wie wir früher besprochen haben. Sehen wir — 92 für das dem Widerstande entsprechende Maximum der ersten negativen Ladung an, so wäre hier  $m = -\frac{92}{159} = -0,58$ , während wir früher für denselben Widerstand auf ganz andere Weise — 0,59 berechnet hatten. Die große Uebereinstimmung muß ich bei den vielen Fehlerquellen der vorliegenden Versuche allerdings für einen Zufall halten. Wurde die große Spirale von 60000 Metern in den Schließungsbogen gebracht, so erhielt man bei kleineren Schlagweiten (bis 1<sup>mm</sup>,5) bei größerer Rotationsgeschwindigkeit gar keine vollständige Entladung, bei mäßiger Geschwindigkeit eine einfache<sup>1)</sup>, und bei unbewegter Elektrode eine zweifache Entladung.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß der Funke je nach dem Widerstande seinen Charakter ändert. Aber auch bei unverändertem Schließungsbogen ist der Klang und die Farbe bei verschiedenen Schlagweiten verschieden. Beim Eintritt der zweiten Periode und der großen Spirale ist der Unterschied sehr bemerkbar, am auffallendsten aber bei kleineren Widerständen (1000 bis 5000 Meter) in der Nähe der siebenten Periode. Wurden diese Spiralen in den Schließungsbogen eingeschaltet, und die eine Elektrode des Funkenmessers in Rotation versetzt, so wurde der Funke mit der Schlagweite länger, bis plötzlich mit einer auffallenden Aenderung des Klanges der ganze Schweif verschwand, und nun ein kurzer hellglänzender Funke auftrat, der sich nur sehr wenig in die Länge zog. Von dieser ganz bestimmten, vom Widerstande abhängigen Schlagweite an tritt eine ganz andere Art von Entladung auf, deren Dauer vielleicht um das Funzigfache geringer ist, als jene bei kleineren Schlagweiten. In einer kleinen mit

1) Der Funkenschweif bei diesen einfachen Entladungen sieht genau so aus, wie die sogenannte Aureole bei kräftigen Inductionsfunken.

Wasserstoff gefüllten und bis 2<sup>mm</sup> Druck evacuirten Röhre sah man gleichfalls ganz verschiedene Erscheinungen. Bei denen von *kurzer Dauer* war das positive Licht roth und geschichtet, das negative Licht blau; bei den Entladungen von *langer Dauer*, das positive Licht weiss und geschichtet, das negative mattgrau. Obgleich der Funke bei jenen Entladungen einen ähnlichen Charakter hat, wie der bei kurzem Schliessungsbogen, so ist doch ein Ueberspringen der Elektrizität über die einzelnen Windungen der Spirale nicht die Ursache, weil bei kleineren Widerständen entsprechend früher, d. h. bei geringerer Dichtigkeit der Ladung, diese Entladungen beginnen, bei der vortrefflich isolirten Spirale von 32 Meter schoß bei den kleinsten Schlagweiten.

Diese Entladungen so wie andere mit vielen Alternationen konnte ich durch noch so große Rotationsgeschwindigkeit nicht in einfache verwandeln. Die Ablenkungen im Hauptschliessungsbogen waren ziemlich constant, die Rückstände aber sehr schwankend. Deshalb glaube ich, daß auch bei kurzen Drähten die letzten Alternationen, wo verhältnißmäßig geringere Elektrizitätsmengen in Bewegung gesetzt werden, wohl durch Veränderung der Funkenstrecke beeinträchtigt werden müßten.

#### B. Gradlinige Drähte.

Wir haben bisher gesehen, daß je länger der spiralförmige Widerstand war, um so constanter die Beobachtungen, um so größer der absolute Zahlenwerth der Rückstände und um so ausgedehnter die einzelnen Perioden wurden.

Kupferne Drähte von solchen Dimensionen wie oben, geradlinig auszuspannen, hat seine große Schwierigkeiten; deshalb liefs ich, in der Meinung schneller das Ziel zu erreichen, 2400 Meter Neusilberdraht (0<sup>mm</sup>,24 dick) auf drei große Holzrahmen Nförmig ausspannen. Die einzelnen Drähte standen 9<sup>mm</sup> von einander ab und waren an kleinen Glasplöcken, die mit Siegelack im Holz eingekittet

wurde  
gesorg

W  
schalte  
von d  
mend.  
verriet  
Art v  
fach,  
gative  
eine z  
den c  
Entlac  
aus k  
Länge  
noch  
wie  
aufge  
cher

Rück

+  
+  
+  
+  
+  
+  
+  
+

I  
vers  
Kür  
halte  
dun

im  
mar

wurden, befestigt, so daß für die Isolation vollkommen gesorgt war.

Wurde dieser Draht in den Schließungsbogen eingeschaltet, so waren die Rückstände stets positiv, allmählich von den kleinsten bis zu den größten Schlagweiten zunehmend. Eine zur Prüfung eingeschaltete evacuirte Röhre verrieth aber von der Schlagweite 1<sup>mm</sup>,20 an eine andere Art von Entladung. Bis dahin waren dieselben stets einfach, während an dieser Gränze sich zuweilen an der negativen Elektrode ein intensiv leuchtender Punkt zeigte, der eine schwache Alternation vermuthen lassen konnte. Wurden die Rückstände, die diesen verschiedenen Arten von Entladungen entsprachen, verglichen, so zeigte sich durchaus kein Unterschied in denselben, wohl aber bei einer Länge von bloß 60 Metern, wo die Erscheinung der Röhre noch ganz denselben Charakter und dieselben Unterschiede wie oben zeigte. War nämlich jener leuchtende Punkt aufgetreten, so war der Rückstand kleiner als bei der sicher einfachen Entladung.

4 Fl.		2 Fl.		1 Fl.	
Rückstand	Röhre	Rückstand	Röhre	Rückstand	Röhre
+ 12	altern.	+ 12	einfach	+ 5	einfach
+ 21	einfach	+ 6	altern.	+ 3	altern.
+ 22	"	+ 11	einfach	+ 5,5	einfach
+ 13	altern.	+ 6	altern.	+ 6,0	"
+ 11	"	+ 12	einfach	+ 3,2	altern.
+ 20	einfach	+ 11	"	+ 3,0	"
+ 19	"	+ 5,5	altern.	+ 5,7	einfach
+ 12	altern.	+ 6,2	"	+ 3,0	altern.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß wir es mit zwei verschiedenen Arten von Entladungen zu thun haben. Der Kürze wegen ist hier die Bezeichnung alternirend beibehalten, obgleich es unbestimmt ist, ob während der Entladung entgegengerichtete Ströme auf einander folgen.

Den Beweis, daß während der Entladung die Batterie im vorliegenden Falle keine negative Ladung annimmt, kann man durch den Knochenhauer'schen Versuch mit einer

getheilten Batterie führen. In der Hoffnung später hierüber sichere Resultate mittheilen zu können, will ich denselben hier übergehen und nur noch bemerken, daß wir es hier trotzdem doch mit alternirenden Entladungen, wenn auch ganz anderer Art, zu thun haben können. Wenn nämlich bessere und schlechtere Leiter hinter einander im Schließungsbogen sich befinden, so wird die Entladung nicht mehr so einfach gedacht werden dürfen, wie wir oben angenommen hatten. Da aber die Innenseite der Batterie nie negativ wird während der Entladung, so kann es nicht auffallen, daß man keine negativen Rückstände beobachtete. Solche erhielt ich noch bei einem Neusilberdraht von 5,0 Meter Länge (0<sup>mm</sup>,4 Dicke):

Schlagweite	8 Fl.	4 Fl.	2 Fl.	1 Fl.
0,05	+ 0,1 + 0,2	- 0,2 - 0,3	+ 0,6 + 0,6	+ 0,5
0,09	0 0	- 0,4	+ 0,6	+ 0,5
0,18	+ 0,1 0	- 0,3 - 0,4	+ 0,7	+ 0,5
0,27	- 0,1 - 0,2	+ 0,8 + 1,0	+ 0,8 + 0,9	+ 0,1 + 0,2
0,36	- 0,2	+ 1,4	+ 1,5	0 0
0,45	0 + 2,2	+ 1,7	+ 1,4	+ 0,1
0,54	+ 2,3	+ 2,0	+ 1,7	+ 0,4

Wurde die Schlagweite vergrößert, so nahmen die Rückstandswerthe zu, blieben stets positiv, verriethen jedoch einen ähnlichen Charakter, wie wir ihn beim spiralförmigen Widerstande von 32 Meter Länge kennen gelernt haben (Tafel, S. 520 Columne 6).

Hr. Dr. Paalzow stellte mir einen Rahmen zur Disposition, auf welchem er 600 Meter Kupferdraht von 1<sup>mm</sup>,5 Dicke hatte Nförmig aufspannen lassen. Aus den bei diesem Schließungsbogen beobachteten Rückständen läßt sich auch nicht die Anzahl von Alternationen erkennen, obgleich das Vorhandenseyn und ebenso die Zunahme bei vergrößerter Schlagweite wohl bemerkbar wird. Die Ablenkung im Hauptschließungsbogen wurde jetzt auch gemessen, weil sich die Schlüsse auf die Art der Entladung sicherer ziehen lassen.

Rückstände der Batterie bei einem Schleifungsbogen von  
600 Meter Kupferdraht, 1mm,5 Dicke (Nförmig).

Oberfläche.	8.			4.		
Schlagweite. D.	A	R	Q	A	R	Q
0,03	+3	+ 2,5	5,5	+2	+ 1	+3
"	+5,5	- 1	4,5	+1,4	+ 1,0	2,4
"	5,5	- 0,5	5,0	1,5	+ 1,0	2,5
0,06	6,5	+ 3,3	9,8	4	+ 2	6
"	7,5	+ 3,5	11,0	5,5	0	5,5
"				6	0	6
0,09	15	0	15	9	- 1	8
"	14	+ 1	15	7	+ 2	9
0,18	19	+ 4,5	23,5	9	+ 3	12
"	18	+ 3,8	21,8	9	+ 3,2	12,2
0,225	20	+ 5	25	11,5	+ 2,5	14
"	20	+ 5,5	25,5	11,0	+ 2,0	13
0,27	22	+ 6	28	12	+ 2,7	14,7
"	22	+ 6,5	28,5	13	+ 1,5	14,5
0,315	28	+ 3,2	31,2	15,5	+ 1	16,5
"	27,5	+ 2,5	30,0	15,5	+ 0,5	16,0
0,36	31	+ 3,5	34,5	17	+ 0,5	17,5
"	30,5	+ 4,0	34,5	17	+ 0,5	17,5
0,45	35,5	+ 5,0	40,0	20	+ 1,5	21,2
"	37	+ 4,5	41,5	18	+ 2,5	20,5
0,54	40	+ 6	46	22	+ 1,0	23,0
"	45	+ 0,6	45,6	21	+ 3,0	24
"	45	0	45			
0,63	45	+ 5	50	24	+ 0,6	24,6
"	45	+ 5	50	25	+ 0,4	29,4
0,72	50	+ 5	55	25	+ 1	26?
"	50	+ 4,5	54,5	25	+ 3,5	28,5
0,81	54	+ 7,5	61,5	28	+ 2	30
"	59	+ 2	61			
0,90	66	+ 1,5	67,5	32	+ 3,5	35,5
"	66	+ 2	68			
0,99	64	+ 5	69	34	+ 4	38
"	66	+ 4	70			
1,17	75	+ 6,5	81,5	37	+ 4	41
"	78	+ 1	79	39	+ 1,5	40,5
1,35	86	+ 3	89	45	+ 2	47
"	82	+ 5,5	87,5	45	+ 3	48
1,53	91	+ 7,5	98	46	+ 4	50
"				47	+ 4,7	51,7
1,71	101	+ 8	109	52	+ 3	55
1,89	109	+ 6,5	115,5	56	+ 5	61
2,07	122	+ 3	125	60	+ 5	65
2,25	124	+ 8	132	63	+ 3,5	66,5
2,47	139	+ 3	142	71	+ 4	75
2,70	142	+ 11	153	72	+ 5,5	77,5
3,15	164	+ 9	173	86	+ 5,5	91,5
3,60	182	+ 9	192	97	+ 6	103

Wie man sieht, kommen auch hier bei kleineren Schlagweiten negative Rückstände vor, allein sichere Schlüsse über den Gang der Entladung lassen sich aus dieser Versuchsreihe nicht gewinnen. Ich glaubte deutlicher sprechende Resultate zu erhalten bei Einschaltung einer zweiten Funkenstrecke. Denn da diese Entladungen alternirende waren, unterlag schon deshalb keinem Zweifel, weil gleich Anfangs negative Rückstände, die *a priori* schon die Möglichkeit einer Alternation beweisen, beobachtet wurden, und auch Feddersen bei diesem Widerstande noch mehrere Alternationen hat zählen können. Die Rückstände können, wie wir uns oben überzeugt haben, bei zwei oder mehreren Funkenstrecken absolut grössere Werthe erhalten, und deshalb die negativen um so weniger verdeckt werden, wie es in der vorliegenden Versuchsreihe noch mehrfach geschieht, (wie z. B. bei  $D=0,54$  der Rückstand 0 bei acht Flaschen).

Als zweite Funkenstrecke benutzte ich eine kleine evacuirte Röhre, deren Elektroden aus Aluminium  $10^{\text{mm}}$  von einander abstanden. Nachdem ich diese mit Wasserstoff gefüllt, und bis auf  $2^{\text{mm}}$  Druck geleert hatte, wurde die Röhre zugeschmolzt und in den Schliessungsbogen eingeschaltet. Diese kleine Röhre hatte die Eigenthümlichkeit, dass man deutlich dreifache und selbst vierfache Entladungen unterscheiden konnte, indem das negative Licht jeder neuen Alternation sich mit einem intensiver leuchtenden Lichtkern abtrennte. Die dreifachen Erscheinungen habe ich notirt, die vierfachen nicht, weil sie unsicher waren, obgleich ich nie einen Widerspruch mit dem beobachteten Rückstandswerth habe wahrnehmen können.

1	1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6	6	6
7	7	7	7	7	7	7	7
8	8	8	8	8	8	8	8
9	9	9	9	9	9	9	9
10	10	10	10	10	10	10	10
11	11	11	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12	12	12
13	13	13	13	13	13	13	13
14	14	14	14	14	14	14	14
15	15	15	15	15	15	15	15
16	16	16	16	16	16	16	16
17	17	17	17	17	17	17	17
18	18	18	18	18	18	18	18
19	19	19	19	19	19	19	19
20	20	20	20	20	20	20	20
21	21	21	21	21	21	21	21
22	22	22	22	22	22	22	22
23	23	23	23	23	23	23	23
24	24	24	24	24	24	24	24
25	25	25	25	25	25	25	25
26	26	26	26	26	26	26	26
27	27	27	27	27	27	27	27
28	28	28	28	28	28	28	28
29	29	29	29	29	29	29	29
30	30	30	30	30	30	30	30
31	31	31	31	31	31	31	31
32	32	32	32	32	32	32	32
33	33	33	33	33	33	33	33
34	34	34	34	34	34	34	34
35	35	35	35	35	35	35	35
36	36	36	36	36	36	36	36
37	37	37	37	37	37	37	37
38	38	38	38	38	38	38	38
39	39	39	39	39	39	39	39
40	40	40	40	40	40	40	40
41	41	41	41	41	41	41	41
42	42	42	42	42	42	42	42
43	43	43	43	43	43	43	43
44	44	44	44	44	44	44	44
45	45	45	45	45	45	45	45
46	46	46	46	46	46	46	46
47	47	47	47	47	47	47	47
48	48	48	48	48	48	48	48
49	49	49	49	49	49	49	49
50	50	50	50	50	50	50	50
51	51	51	51	51	51	51	51
52	52	52	52	52	52	52	52
53	53	53	53	53	53	53	53
54	54	54	54	54	54	54	54
55	55	55	55	55	55	55	55
56	56	56	56	56	56	56	56
57	57	57	57	57	57	57	57
58	58	58	58	58	58	58	58
59	59	59	59	59	59	59	59
60	60	60	60	60	60	60	60
61	61	61	61	61	61	61	61
62	62	62	62	62	62	62	62
63	63	63	63	63	63	63	63
64	64	64	64	64	64	64	64
65	65	65	65	65	65	65	65
66	66	66	66	66	66	66	66
67	67	67	67	67	67	67	67
68	68	68	68	68	68	68	68
69	69	69	69	69	69	69	69
70	70	70	70	70	70	70	70
71	71	71	71	71	71	71	71
72	72	72	72	72	72	72	72
73	73	73	73	73	73	73	73
74	74	74	74	74	74	74	74
75	75	75	75	75	75	75	75
76	76	76	76	76	76	76	76
77	77	77	77	77	77	77	77
78	78	78	78	78	78	78	78
79	79	79	79	79	79	79	79
80	80	80	80	80	80	80	80
81	81	81	81	81	81	81	81
82	82	82	82	82	82	82	82
83	83	83	83	83	83	83	83
84	84	84	84	84	84	84	84
85	85	85	85	85	85	85	85
86	86	86	86	86	86	86	86
87	87	87	87	87	87	87	87
88	88	88	88	88	88	88	88
89	89	89	89	89	89	89	89
90	90	90	90	90	90	90	90
91	91	91	91	91	91	91	91
92	92	92	92	92	92	92	92
93	93	93	93	93	93	93	93
94	94	94	94	94	94	94	94
95	95	95	95	95	95	95	95
96	96	96	96	96	96	96	96
97	97	97	97	97	97	97	97
98	98	98	98	98	98	98	98
99	99	99	99	99	99	99	99
100	100	100	100	100	100	100	100

Schließungsbogen, 600 Meter Kupferdraht (N-förmig) mit Einschaltung einer evacuirten Röhre.

Oberfläche.	Schlagweite. D.	8.			4.			2.			Periode		
		A	R	Q	Röhre	A	R	Q	Röhre	A		R	Q
0,00		10,5	+ 3	13,5	zweifach	11	- 4	7	einfach	4,5	- 1	3,5	einfach
0,03		18	- 6	12,0	einfach	5	+ 3	8	zweifach	3,5	+ 1,0	4,5	zweifach
0,06		18	- 6,5	11,5	»	5	+ 4	8,5	»	3,5	+ 1,5	3,3	einfach
0,045		12	+ 7	19	zweifach	5,5	+ 4	9,5	»	3,8	+ 2,4	6	zweifach
»		12	+ 7	19	»	5,8	+ 4,2	9,6	»	7	+ 2,4	6,2	»
0,09		13	+ 8	21	»	+ 7,0	+ 4,0	11,0	»	4	- 0,5	6,5	dreifach
»		14	+ 7,5	21,5	»	6,0	+ 4,2	10,2	»	9,0	- 1	6,3	zweifach
0,13		27	- 4	23	dreifach	15	- 1	14	dreifach	7	+ 1,5	8,0	dreifach
»		26	- 3,5	22,5	»	16	- 1,5	14,5	»			8,5	altern.
0,18		30	- 5	25	»	16,5	- 1	15,5	»				
»		21	+ 4,5	25,5	altern.	14	+ 2	16,0	altern.				
0,27		28	+ 3,5	31,5	»	14	+ 3	17	»	8,5	+ 1,5	10	»
»		26,5	+ 5	31,5	»				»				
0,36		36	+ 4	40	»	22	- 1	21	»				
»		31	+ 10	41	»	21	- 1	20	»				
»		38	+ 2	40	»				»				
0,45		46	- 1	45	»	26	- 1	25	»	10	+ 2,5	12,5	»
»		50	- 4	46	»	25	- 1,5	23,5	»	12	+ 1,5	13,5	»
0,54		54	- 3	51	»	26	+ 2	28	»	15	+ 0,3	15,3	»
»		42	+ 7	49	»	25	+ 2	27	»	14,3	+ 1,4	15,7	»

Oberfläche.	8.				4.				2.				Periode
Schlagweite. D.	A	R	Q	Röhre	A	R	Q	Röhre	A	R	Q	Röhre	
0,72	55	+ 5,5	60,5	altern.	28	+ 3,5	31,5	altern.	16	+ 2,0	18	altern.	VI
»	56	+ 5,0	61	»	29	+ 4	33	»	14	+ 3,0	17	»	»
0,81	67	- 3	64	»	33	0	33	»	15,5	+ 3,5	19	»	»
»	68	- 2,5	65,5	»	35	0	35	»					»
0,99	68	+ 9	77	»	39	+ 1	40	»	20,5	+ 1	21,5	»	»
»	78	+ 3	75	»	38	+ 1	39	»	21,0	0	21,0	»	»
»	75,5	- 1	74,5	»				»					»
1,35	88	+ 5	93	»	44	+ 5	49	»	23	+ 3,5	26,5	»	»
»	92	+ 3,5	95,5	»	45	+ 4	49	»	23	+ 3,0	26,0	»	»
1,71	102	+ 7,5	109,5	»	57	+ 2,0	59	»	30	+ 0,5	30,5	»	»
»	106	+ 4	110	»	53	+ 2,5	55,5	»	29	+ 1,5	30,5	»	»
1,89	119	+ 1	118	»	60	+ 2,5	62,5	»	31	+ 1,5	32,5	»	»
»	124	- 2	122	»	59	+ 4	63	»	33	0	33	»	»
2,07	126	+ 4	130	»	63	+ 5	68	»	34,5	+ 1,5	36	»	»
»	115	+ 13	128	»	63,5	+ 4,5	68	»	33	+ 2,5	35,5	»	»
2,25	131	+ 6	137	»	67	+ 4,0	71	»	33,5	+ 4	37,5	»	»
»	134	+ 2	136	»				»	34	+ 3	37	»	»
2,70	151	+ 8	159	»	83	+ 1	84	»	41	+ 1	42	»	»
»	144	+ 15	159	»	77	+ 5	82	»	39	+ 2,5	41,5	»	»
3,15	173	+ 7	180	»	90	+ 3	93	»	45	+ 2,5	47,5	»	»
3,60	191	+ 9	200	»	100	+ 5	105	»	48	+ 4	52	»	»

V  
Vers  
den  
Aus  
der  
fig  
erster  
Ob  
len,  
Rück  
chen  
hin  
weite  
ficien  
und  
terna  
nehm  
I  
gera  
leiter  
stelle  
cher  
Dafs  
und  
sen  
Abso

felsä  
vers  
nem  
mess  
größ  
beim  
Röh



Vergleicht man diese Zahlen mit der vorhergehenden Versuchsreihe, so sieht man zunächst, daß bei entsprechenden Schlagweiten die Ladungen der Batterie hier ohne Ausnahme größer sind, offenbar in Folge der Einschaltung der Röhre. Ferner sind die Rückstände fast ebenso häufig negativ wie positiv; bei nur zwei Flaschen werden die ersteren bei größerer Schlagweite meistens verdeckt. Ob die in der letzten Rubrik verzeichneten römischen Zahlen, die sich zunächst auf die Maxima und Minima der Rückstände beziehen, ebenso vielen Alternationen entsprechen, scheint mir bis Periode IV unzweifelhaft. Weiterhin müßten zahlreichere Beobachtungen bei jeder Schlagweite angestellt werden. Der Werth 0,61 für den Coefficienten  $m$  stimmt sehr gut mit den Rückständen überein, und würde allerdings beweisen, daß die Anzahl von Alternationen mit Vergrößerung der Schlagweite rasch zunehmen muß.

Ich bedauere, daß ich keine Versuche mit längeren geraden Drähten aus Kupfer, sowie mit längeren schlechtleitenden Spiralen, etwa solchen aus Neusilber, habe anstellen können. Erst dann ließe sich entscheiden, in welcher Art die Spiralförmigkeit die Art der Entladung beeinflusst. Daß diese letztere nicht allein die negativen Rückstände und somit die Alternationen veranlaßt, glaube ich bewiesen zu haben, einen neuen Beleg finden wir im folgenden Abschnitt.

## II. Flüssige Widerstände.

Die meisten Versuche habe ich mit verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,25 angestellt, theils in verschlossenen Röhren, theils in offenen Gefäßen. Bis zu einem Widerstande von 3 Decimeter Länge und 2<sup>mm</sup>,5 Durchmesser habe ich noch negative Rückstände erhalten; bei größerem Widerstande war der Gang genau derselbe, wie beim längeren Neusilberdraht. Selbst da, wo die evacuirte Röhre nach Paalzow's Angaben eine Gränzschlagweite

zeigte zwischen einfachen Entladungen und alternirenden, d. h. solchen, wo auf der negativen Elektrode ein intensiv leuchtender Punkt auftrat, erhielt ich den auf Seite 537 besprochenen ganz analoge Resultate, weshalb ich hier die angestellten Versuchsreihen nicht speciell anführe.

Bei kurzem Schließungsbogen, wo nur der zur Verbindung der einzelnen Theile nothwendige Kupferdraht (4 Meter lang, 1<sup>mm</sup> dick) sich im Schließungsbogen befand, und ein offenes Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet war, erhielt ich folgende Beobachtungsreihe:

Bei kurzem Schließungsbogen, wo nur der zur Verbindung der einzelnen Theile nothwendige Kupferdraht (4 Meter lang, 1<sup>mm</sup> dick) sich im Schließungsbogen befand, und ein offenes Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet war, erhielt ich folgende Beobachtungsreihe:

Bei kurzem Schließungsbogen, wo nur der zur Verbindung der einzelnen Theile nothwendige Kupferdraht (4 Meter lang, 1<sup>mm</sup> dick) sich im Schließungsbogen befand, und ein offenes Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet war, erhielt ich folgende Beobachtungsreihe:

Bei kurzem Schließungsbogen, wo nur der zur Verbindung der einzelnen Theile nothwendige Kupferdraht (4 Meter lang, 1<sup>mm</sup> dick) sich im Schließungsbogen befand, und ein offenes Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet war, erhielt ich folgende Beobachtungsreihe:

Rückstände der Batterie bei einem 4 Meter langen, 1<sup>mm</sup>, 1 dicken Schließungsbogen (nothwendig) + verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25) 200mm lang, 26mm Durchmesser.

Rücktlade der Batterie bei einem 4 Meter langen, 1<sup>m</sup>, 1 dicken Schließungsbogen (nothwendig)  
+ verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25) 206<sup>mm</sup> lang, 26<sup>mm</sup> Durchmesser.

Flaschenzahl.

Schlagweite.	8.	4.	2.	1.
0,04	+2,5 +2,8 +2,5 +2,7	-0,5 +1,4 -1,0 +1,5	-0,3 -0,4 -0,3 +0,9	+0,4 -0,3 -0,3 -0,3 <i>a</i>
0,08	+4,0 -0,5 +4,8 -1,2	-0,8 -1,2 -0,9 -1,2	+1,0 +1,2 +1,2	+0,5 +0,4 -0,2 +0,4 <i>b</i>
0,12	-2,0 -1,8 -1,6 +2,2	+2,0 +1,7 +2,1	+1,1 +1,0 +1,0	+0,7 +0,5 +0,6
0,16	-2,3 -2,1 +4,1 -2,2	+2,5 +2,2 +2,3	-0,4 -0,4 -0,4	+0,9 +0,9 0 +0,6 <i>c</i>
0,20	-2,4 -2,5 +3,5	+3,5 -0,2 -0,4 -0,3	-0,6 -0,5 +1,5 -0,4	-0,1 -0,1 +0,5 +0,5
0,24	+0,2 +3,4 +3,5 +3,4	-0,6 -0,3 -0,5	0 +0,6 +0,9 +1,1	0 +0,6 0 +0,6
0,28	+4,8 +4,3 +4,5	-0,2 +2,2 +1,6 +2,2	+1,2 +1,1 +1,3	+0,6 -0,1 +0,6
0,32	+4,3 +5,1 +5,2 +4,5	-0,6 -0,6 -0,9 +2,2	+0,1 -0,2 -0,1	+0,6 +0,5 -0,1 0
0,36	+5,5 +5,8 -0,1 +0,1	-0,3 -0,6 +2,2 +2,3 +2,2	0 -0,2 -0,1 0	+0,5 +0,5 -0,1 0
0,44	0 -0,2 -0,1	+2,0 +2,3 +2,5 +2,2	+0,2 -0,1 0 +0,7	+0,4 0 0
0,50	0 -0,2 +0,1	+2,8 +2,7 +2,8	+0,1 0 +0,9 +1,2	0 0 +0,5
0,60	0 -0,1 0 0	+3,0 +3,0 +2,8 +3,1	+1,1 +1,2 +1,1	0 +0,6 +0,5
0,70	-0,6 -0,5 +4 -0,6	+0,1 +0,2 +0,2	+1,7 +1,6 0 +0,2	+0,1 +0,1 +0,8
0,80	-0,1 +4,8 +5,1	-0,1 -0,1 +3,0	0 +0,2 0 +2,0	0 -0,1 +0,8
1,0	+5,5 +5,5 +5,1	-0,1 +0,1 +3,0	+2,1 +2,0 +1,9	+0,8 +0,9 +0,8
1,2	+6,2 +7,0 +2,1 +2,8	+0,1 +3,4 +3,7	-0,6 -0,6 -0,7	+0,3 +1,1 +1,1 +0,2
1,4	+7,5 +7,8	+3,5 +4,3	+0,6 +0,8	+0,4 +0,2 +0,3
1,6	+2,4 +2,9	+4,0 +1,7 +1,5	+1,0 +0,9 -0,9	+0,4 +0,3 +1,2
1,8	+3,2	+4,1 +2,0	+1,2 +0,9 +1,0	+0,5 +1,3 +1,3
2,0	+2,7 +2,0	+1,4 +1,2 +1,4	+1,5 +3,0 +3,1	+0,5 +1,4 +1,3
2,5	+3,2	+3,5 +5,0	+3,0 +3,8	+0,7 +1,9 +1,8
3,0			+2,3	+1,4 +1,9
4,0				

Leider konnte ich nicht gleichzeitig den Hauptstrom messen, da ich sonst eine beträchtliche Länge spiralförmigen Kupferdrahts im Schließungsbogen gehabt hätte. Nachdem ein Maximum oder Minimum erreicht worden war, wurde mit einem Buchstaben der Eintritt einer neuen Periode bezeichnet. Von den auffallend großen positiven Rückständen, selbst da, wo solche so eben eintreten, so wie von der Abnahme der negativen, gilt das bereits früher gesagte: Der Ueberschuss an freier positiver Elektrizität verdeckt um so mehr die negativen Rückstände, je kürzer der Schließungsbogen <sup>1)</sup>).

- Bei acht Flaschen sind die fünf angedeuteten Perioden nicht zu verkennen. Allein es läßt sich hier nicht entscheiden, ob die ersten positiven Rückstände einer einfachen oder alternirenden Entladung, die ersten negativen Rückstände bei vier Flaschen dreifachen oder einfachen Entladungen entsprechen. Eine eingeschaltete Röhre würde die Möglichkeit geben, genau die Anzahl von Alternationen zu bestimmen, sobald man die von Paalzow gegebenen Merkmale für das Eintreten der ersten alternirenden Entladung benutzt. Nach diesen Versuchen zu urtheilen, würde die Constante  $m$  von der Capacität der Batterie wesentlich abhängen, wie auch aus der Thomson'schen Arbeit folgt.

Ich wiederholte obige Versuchsreihe mit Einschaltung des 600 Meter langen geradlinig gespannten Kupferdrahts.

Schließungsbogen: 600 Meter Kupferdraht, 1<sup>mm</sup> dick, + verdünnte Schwefelsäure, (spec. Gew. 1,25) 206<sup>mm</sup> lang, 26<sup>mm</sup> Durchmesser.  
Acht Flaschen.

Schlagweite.	Rückstand.	Schlagweite.	Rückstand.
0,04	+ 3,5 - 3,2 + 2,2	0,90	+ 5
0,09	+ 3,2 + 3,9 + 3,5	1,08	+ 6
0,18	+ 4,8 + 5,1	1,26	+ 7,5
0,29	- 3 + 3 + 4,2 + 4,1	1,44	+ 7,2
0,36	- 0,1 - 0,1	1,62	+ 5
0,45	0 - 0,1	1,80	+ 6,5
0,54	- 0,2 - 0,7	1,98	+ 3,5
0,63	+ 4,5 - 0,9 - 0,2	2,16	+ 8
0,72	- 0,6 - 1,4 + 4,5	2,34	+ 3,5 + 8
0,81	+ 5 + 5,2		

1) Riefs, Lehre von der Reibungselektricität Bd. II, §. 646.

Wir haben nicht mehr fünf, sondern nur drei Perioden bei gleich hoher Schlagweite erreicht; durch die Verlängerung des Schließungsbogens sind  $m$  und  $n$  kleiner geworden.

Nach seiner letzten Abhandlung zu schliessen, hat Dr. Feddersen bei kurzem Schließungsbogen und flüssigen Widerständen, das Funkenbild, das durch den rotirenden Spiegel auf einer matten Glastafel entworfen wird, nicht in Partialentladungen auflösen können. Der Beweis, daß auch dann die Entladungen alternirend sind, ist durch vorstehende Versuchsreihe gegeben.

Da sowohl hier als bei sämtlichen früheren Beobachtungen stets die Alternationen mit der Schlagweite zunehmen, so muß ich den Begriff eines Gränzwiderstandes, wie ihn Dr. Feddersen aufgestellt hat, gänzlich läugnen; es giebt nach den bisher mitgetheilten Versuchen keinen Widerstand, bei welchem nur einfache Entladungen vorkommen, denn bei gehörig vergrößerter Schlagweite tritt doch eine Alternation ein, wie auch Paalzow schon behauptet hat <sup>1)</sup>.

Allerdings habe ich bei Neusilberdrähten über 10 Meter Länge (0<sup>mm</sup>,24 dick) keine negativen Rückstände mehr erhalten, und ebenso wenig bei verdünnter Schwefelsäure von 300<sup>mm</sup> Länge und 2<sup>mm</sup> Durchmesser. Deshalb aber ist doch mit solchen Widerständen keineswegs eine derartige Gränze erreicht. Denn erstens haben wir schon oben gesehen, daß da, wo die evacuirten Röhren eine andere Art von Entladungen verriethen, auch die Rückstände einen anderen Gang verfolgten, und es blieb dahingestellt, ob hier alternirende Entladungen stattfinden; man kann solche aber stets durch Einschaltung metallischer Drähte von gewisser Länge unzweideutig erhalten. Wurde in den Schließungsbogen außer den 60000 Metern Kupferdraht, die allein schon nach Feddersen's Resultaten den Gränzwiderstand übertreffen, eine Röhre mit verdünnter Schwefelsäure von 1<sup>mm</sup> Durchmesser und 2055<sup>mm</sup> Länge gebracht,

1) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 579.

so erhielt ich wiederum negative Rückstände, die das Vorhandenseyn alternirender Entladungen bewiesen.

Flaschenzahl.	Die Schlagweite.	Die Rückstände.			
8	0,30 <sup>mm</sup>	+ 24	+ 23	+ 0	+ 2
„	0,35	— 0,5	— 3		
„	0,40	— 1,5	— 1,8		

d. h. bei einer verhältnißmäßis kleinen Schlagweite negative Rückstände, während Feddersen verdünnte Schwefelsäure von 1<sup>mm</sup> Dicke und 58<sup>mm</sup> Länge als Gränzwiderstand schon für eine Flasche angiebt <sup>1)</sup>.

Ich habe nur diese wenigen Zahlen zum Beweise angeführt, weil mir die Combination von verschiedenartigen Widerständen von besonderem Interesse zu seyn scheint, und einer specielleren Untersuchung bedarf.

#### Das Galvanometer.

Zum Schlufs theile ich noch eine Reihe von Beobachtungen mit, die ich zur Controle der Angaben des Galvanometers angestellt habe.

Vergleicht man nämlich die Ladungen  $Q$ , die durch Summirung der Ablenkungen im Hauptentladungsstrom  $A$  und den Rückstand  $R$  gewonnen wurden, in verschiedenen Versuchsreihen mit einander, so findet man von einander ein wenig abweichende Werthe bei gleichen Schlagweiten. Da die bisher mitgetheilten Reihen an verschiedenen Tagen angestellt waren, so liefs sich hieraus kein sicherer Schlufs ziehen über die Brauchbarkeit des Instruments.

Es wurden deshalb bei vier verschiedenen Schlagweiten, mit Veränderung der Batterieoberfläche, die Ablenkungen gemessen mit Einschaltung solcher Widerstände, dafs die grösste Verschiedenheit der Art, sowohl in Betreff der Alternationen, als der Dauer der Entladung erhalten wurde.

1) Pogg. Ann. Bd. 113, S. 462.

Die Ladung der Batterie  $Q$  wird, unabhängig vom Schließungsbogen, =  $A$  (Ablenkung des Galvanometers, im Hauptschließungsbogen) +  $R$  (Ablenkung durch den Rückstand) gefunden.

No.	D. Schlag- weite.	I. 7 Meter. Kupferdraht, 0mm,8 dick.			II. 60000 Meter. Kupferdraht, 0mm,2 dick.			III. Verdünnte Schwefel- säure (1,25 spec. Gew.), 1,05 M. lang, 0mm,8 dick.			IV. Destillirtes Wasser. Röhre 220mm lang, 10mm,1 dick.			V. Mittleres $Q$
		A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	
1	1mm	73	+ 0,3	73,3	87	- 14,0	73,0	60	+ 12,2	72,2	41	+ 31,5	72,5	72,55
2		68	+ 4,8	72,8	88	- 14,5	73,5	60	+ 12,0	72,0	50	+ 23	73,0	
3		73	+ 0,4	73,4	86,0	- 13,8	72,2	59	+ 12,4	71,4	50	+ 23,5	73,5	
4		72,5	+ 0,5	73,0	85,5	- 13,9	71,6	60	+ 12,9	71,9	49,5	+ 23,0	72,5	
5		64,5	+ 7,5	72,0	86,8	- 14,3	72,5	59,5	+ 13,1	72,6	52	+ 20,0	72,0	63,89
6	2mm	63	+ 1,2	64,2	57	+ 8,5	65,5	55	+ 8,8	63,8	43	+ 21	64,0	
7		59,5	+ 4,5	64,0	55	+ 8,7	63,7	54	+ 9,2	63,2	42,5	+ 20,8	63,3	
8		57,5	+ 5,5	63,0	56	+ 8,8	64,8	54	+ 9,7	63,7	43,2	+ 21	64,2	
9		63	+ 1,2	64,2	57	+ 8,5	65,5	56	+ 8,7	64,7	44,0	+ 21,5	65,5	
10		63	+ 1,3	64,3	56	+ 9,2	65,2	55	+ 8,3	63,3	44,0	+ 21	65,0	

Schließungsbogen: Galvanometerspiralen +:			I. 7 Meter. Kupferdraht, 0mm,8 dick			II. 60000 Meter. Kupferdraht, 0mm,2 dick.			III. Verdünnte Schwefel- säure (1,25 spec. Gew.) 1,08 M. lang, 0,8 dick.			IV. Destillirtes Wasser. Röhre 220mm lang, 10mm,1 dick.			V.
No.	D. Schlag- weite.	Flaschen- zahl.	A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	Mittlere Q
11	3mm	2	43	+ 2,8	45,8	47	+ 0,7	47,7	42	+ 5,2	47,2	39	+ 7,5	46,5	47,17
12			43	+ 3,3	46,3	45	+ 2,5	47,5	42	+ 5,5	47,5	40	+ 8,0	48,0	
13			45	+ 2,0	47,0	38	+ 8,5	46,5	43	+ 4,6	47,6	39	+ 7,3	46,3	
14			46,5	+ 1,5	48,0	48	0,0	48,0	42	+ 5,3	47,3	39,5	+ 7,7	47,2	
15			45	+ 2,0	47,0	46	+ 2,2	48,2	42,8	+ 5,0	47,8	39,0	+ 8,2	47,2	28,55
16			43	+ 3,0	46,0	47	+ 0,5	47,5	42,3	+ 5,2	47,5	38,5	+ 8,0	46,5	
17	4mm	1	26,5	+ 2,5	28,5	30	- 1,1	28,9	24,5	+ 3,4	27,9	23,5	+ 4,5	28,0	
18			26,2	+ 2,0	28,2	30	- 1,5	28,5	25,0	+ 2,8	27,8	23,5	+ 4,9	28,4	
19			27,5	+ 2,0	29,5	30,5	- 1,0	29,5	24,0	+ 3,5	27,5	24,0	+ 4,5	28,5	
20			26,5	+ 2,3	28,8	32,8	- 2,5	30,3	25,0	+ 3,4	28,4	24,0	+ 4,0	28,0	
21			26,0	+ 1,5	27,5	30,5	- 1,8	28,7	26,5	+ 2,9	29,4	23,5	+ 5,0	28,5	
22			26,3	+ 2,0	28,3	30,0	- 2,4	27,6	25,0	+ 3,5	28,5	24,0	+ 5,0	29,0	

ich  
selb  
verse  
Schl  
sind  
I  
tersc  
der I  
dung  
der C  
schen  
lehrre  
wo d  
die e  
Colu  
EL  
wand  
einem  
man  
solche  
liegende  
um so  
sikalise  
Mit de  
gut zu  
dungs  
chen e  
flasche  
Reobac  
'Zur  
die Ga  
net, w  
hellst:  
Cla  
1) Pog



Mit 2400 Meter Neusilberdraht ( $0^{\text{mm}},24$  dick) erhielt ich der Columne III ganz ähnliche Werthe.

Eine solche Uebereinstimmung hatte ich in der That selbst nicht erwartet. Die Schwankungen des  $Q$  in den verschiedenen Columnen finden sich bei unveränderter Schlagweite auch bei ein und demselben Widerstande und sind nicht zu vermeiden.

Ich mache nur noch aufmerksam auf die großen Unterschiede für  $A$  in Columne II und IV. In letzterer wurde der Rückstand merklich kleiner, nachdem die erste Entladung durch das Wasser gegangen war. In No. 11 bis 16 der Columne II haben wir genau die Gränzschlagweite zwischen zweifachen und dreifachen Entladungen. Ebenso lehrreich sind die inconstanten Rückstände in Columne I, wo der größeren Ladung stets eine Entladung entspricht, die eine Alternation mehr hatte. Die Beobachtungen in Columne III zeigen nur sehr geringe Schwankungen.

Ehe das Galvanometer zu messenden Versuchen angewandt wird, müßte eigentlich die Angabe desselben mit einem Sinuselektrometer verglichen werden, mit welchem man  $Q$  und  $R$  direct messen kann. Leider stand mir ein solches nicht zu Gebote, und ich mußte mich mit der vorliegenden Selbstcontrole des Instruments bescheiden, was ich um so mehr durfte, als es sich nicht um die Ermittlung physikalischer Constanten in der vorliegenden Arbeit handelte. Mit der Maafsflasche zusammen ist das Galvanometer nicht gut zu gebrauchen, weil der Magnetspiegel durch den Ladungsstrom im äußeren Schließungsbogen und den schwachen entgegengesetzten Strom bei jeder Entladung der Maafsflasche in Schwankungen versetzt wird, die eine sichere Beobachtung verhindern.

• Zum Vergleich mit Luftthermometerbeobachtungen sind die Galvanometerangaben auch nicht ohne Weiteres geeignet, wie aus einem Blick durch folgende Betrachtung erhellt:

Clausius <sup>1)</sup> hat bewiesen, daß »die Summe aller durch

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXVI, S. 337.

eine elektrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen gleich der dabei eingetretenen Veränderung des Potentials der gesammten Elektricität auf sich selbst ist.

Bezeichnen wir mit Clausius das Potential einer mit der Elektricitätsmenge  $Q$  geladenen Leidener Batterie auf sich selbst mit  $-W$ , und nach einer Entladung der Batterie den Rückstand mit  $R$ , das Potential desselben auf sich selbst mit  $W_r$ , so ist (siehe daselbst Seite 352 und 359)

$W - W_r = a (Q^2 - R^2)$ ,  
wo  $a$  bei unveränderter Oberfläche eine constante Zahl bedeutet. Die Ablenkung des Galvanometers ist jetzt

$$A = Q - R.$$

Sey der Rückstand nach  $n$  vollständigen Alternationen  $= Q_n$ , so ist die Erwärmung eines Stückes im Schließungsbogen nach  $(n-1)$  Alternationen, bei passend gewählter Einheit für  $\theta$ ,

$$\theta_{n-1} = Q^2 - Q_{n-1}^2$$

$$\text{und } A_{n-1} = Q - Q_{n-1};$$

$$\text{nach } n \text{ Alternationen } \theta_n = Q^2 - Q_n^2$$

$$\text{und } A_n = Q - Q_n$$

folglich  $\theta_n$  stets  $> \theta_{n-1}$ , aber  $A_n < A_{n-1}$ , je nachdem  $n$  gerade oder ungerade, weil im ersten Falle  $Q_{n-1}$  eine negative Zahl ist. Mithin kann einer kleineren Ablenkung im Hauptschließungsbogen eine gröfsere Erwärmung im Luftthermometer, ferner ein und derselben Ablenkung  $A$  eine verschiedene Erwärmung entsprechen.

Sey z. B. beobachtet

$$A = +20, R = 0,$$

$$\text{so wäre } A + R = Q = 20 \text{ und } \theta = 40,0,$$

$$\text{bei passender Einheit für } \theta; \text{ aber für } A = +20 R = +4$$

$$Q = 24 \text{ und } \theta = 56,0.$$

$$\text{Dagegen für } A = +16, R = +4, \text{ wiederum } Q = 20, \text{ aber } \theta = 38,4$$

$$\text{und für } A = +24, R = -4$$

$$Q = 20, \text{ und } \theta = 38,4$$

folglich  
bei A

beit

nem

vollst

durch

wo in

U

müsst

ein n

stand

N

wo q

befin

in in

die

Batte

k sin

dung

fern

setze

$\gamma_n =$

Erw

folglich bei  $A = 24$  und 16 dieselbe Erwärmung 38,4, und bei  $A = 20$  die stärkeren Erwärmungen 40,0 und 56,0.

Diese Berechnungen wären nur zulässig, wenn alle Arbeit in Wärme umgesetzt wird, und die Entladung in einem Augenblick momentaner Ruhe, d. h. am Ende einer vollständigen Alternation abbricht. Die Erwärmung ist dann durch die Galvanometerbeobachtungen  $A$  und  $R$  ausgedrückt:

$$\theta = A^2 + 2AR,$$

wo in  $R$  das Zeichen der Elektricität zu berücksichtigen ist.

Um aber diese Formel experimentell prüfen zu können, müßte man den Ueberschufs an positiver Elektricität, der ein nicht leicht zu ermittelndes Correctionsglied in die Rückstandswerthe bringt, kennen.

Nach Thomson <sup>1)</sup> ist ferner

$$-\frac{1}{2} \partial \left( \frac{q^2}{c} \right) = \frac{1}{2} \partial (A\gamma^2) + k\gamma^2 \partial t$$

wo  $q$  die im Innern der Batterie während der Entladung befindliche Elektricitätsmenge,  $\gamma$  die Intensität zur Zeit  $t$  in irgend einem Querschnitt des Schließungsbogens oder die Geschwindigkeit bedeutet, mit welcher die Ladung der Batterie mit der Zeit  $t$  sich ändert, also  $= \frac{\partial q}{\partial t}$  ist.  $c$ ,  $A$  und  $k$  sind Constanten. Wenn wir beim Beginn der Entladung.

$$t = 0, q = Q \text{ und } \gamma = 0,$$

ferner für  $t = t_n$

$$q = Q_n \text{ und } \gamma = \gamma_n$$

setzen, so ist

$$\frac{1}{2} c (Q^2 - Q_n^2) = \frac{1}{2} A\gamma^2 + \int_0^{t_n} k\gamma^2 \partial t.$$

In dem von Clausius betrachteten Falle ist (S. 344)  $\gamma_n = 0$ , und so folgt dann auch aus dieser Gleichung die Erwärmung

$$\theta = \int_0^{t_n} k\gamma^2 \partial t = a (Q^2 - Q_n^2).$$

1) *Phil. Magaz.* June 1853.

Wenn aber bei einem Schließungsbogen, bei welchem unzweifelhaft alternirende Entladungen stattfinden müßten, die letzte Alternation unvollständig ist, so wird  $\frac{1}{2}A\gamma^2$  durch den Einfluß der Funkenstrecke verbraucht werden, und für das Luftthermometer verloren gehen, so daß dann die beobachtete Erwärmung nicht mit der aus den Galvanometerangaben berechneten stimmen könnte.

Die Möglichkeit solcher Störungen leuchtet auch aus den Versuchen von Riefs <sup>1)</sup> deutlich hervor, welche Clausius <sup>2)</sup> in der citirten Abhandlung ausführlich bespricht.

Schließlich noch mache ich darauf aufmerksam, daß mir das Galvanometer ganz dazu geeignet erscheint, die Abhängigkeit der Ladung der Batterie von der Schlagweite und der Form der Elektroden zu bestimmen. Aus den vorliegenden Versuchsreihen wage ich nichts hierüber auszusagen, da zahlreichere Beobachtungen bei jeder Schlagweite hätten angestellt werden müssen. Die Ladung der Batterie bei sehr kleinen Schlagweiten war stets auffallend groß. Von größtem Interesse wäre ferner eine neue Untersuchung über die Magnetisirung von Stahlnadeln mit gleichzeitiger Beobachtung der Rückstände.

Fassen wir die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergeben sich folgende Thatsachen, von denen einzelne bereits auf anderem Wege gefunden waren.

1. Bei Entladung der Leidener Batterie durch eine Funkenstrecke kann der Rückstand derselben sowohl gleichnamige als ungleichnamige Elektrizität mit der ursprünglichen Ladung der Batterie haben.

2. Der Rückstand ist in vielen Fällen ein Prüfungsmittel für die Art der Entladung.

3. Diese ist abhängig vom Schließungsbogen, der Dichtigkeit der Ladung und der Funkenstrecke.

4. Nimmt die Dichtigkeit der Batterie mit der Schlagweite stetig zu, so wächst im Allgemeinen auch die Anzahl von Alternationen mit dieser.

1) Lehre von der Reibungselektricität Bd. I, §. 442.

2) Pogg. Ann. Bd 86, S. 357.

5. Das Verhältniß zweier auf einander folgender Maxima der Ladung entgegengesetzten Zeichens  $m$  nimmt mit abnehmendem Widerstande zu, und hängt auch von der Capacität der Batterie ab.

6. Einfache so wie alternirende Entladungen können »vollständig« oder »unvollständig« seyn. Bei ersteren hat die letzte Alternation das dem Coëfficienten  $m$  entsprechende Maximum der Ladung erreicht, der Rückstand ist dann bei ungerader Anzahl von Alternationen ungleichnamig mit der ursprünglichen Ladung (die erste Partialentladung ist hierbei als erste Alternation gedacht), bei gerader Anzahl gleichnamig.

7. Die Anzahl von Alternationen hängt vom Coëfficienten  $m$ , der Oberfläche der Batterie und der Beschaffenheit der Funkenstrecke ab. Ein bestimmtes Abhängigkeitsgesetz läßt sich nicht aussprechen, da die Form der Elektroden wesentlich von Einfluß ist (s. Seite 529). Im Allgemeinen beginnen die alternirenden Entladungen bei um so kleinerer Schlagweite, je kleiner die Oberfläche. (Die einzige Ausnahme hiervon bildete die Versuchsreihe mit den 60000 Metern Kupferdraht mit Eisenkern.) Je kleiner der Widerstand, um so größer die Anzahl von Alternationen bei derselben Schlagweite.

8. Bei größeren Schlagweiten namentlich, können die ihrem Wesen nach negativen Rückstände durch mehrere Gründe verdeckt werden, 1) durch den Ueberschufs an freier positiver Elektrizität auf der inneren Belegung, 2) durch die Verbindung der Batterie mit dem Conductor, 3) durch den »wiederauftretenden« oder »verborgenen« Rückstand. Je größer die Oberfläche, um so geringer ist der durch die beiden ersten Umstände hervorgebrachte Fehler.

9. Sowohl bei geradlinigen Drähten als bei flüssigen Widerständen kommen negative Rückstände vor, die Aufschluß geben über die Anzahl von Alternationen und den Coëfficienten  $m$ .

10. Bei schlechter leitendem Schließungsbogen, (Flüssigkeiten, dünnem Neusilberdraht) nimmt die Batterie von

einer gewissen Gröfse des Widerstandes an, keine negative Ladung mehr an. Ob trotzdem die Entladung eine alternirende, blieb dahingestellt. Auch bei diesen Widerständen konnten durch Hinzufügung langer gutleitender Drähte wiederum unzweifelhaft alternirende Entladungen mit negativen Rückständen erhalten werden.

11. Bei spiralförmigen metallischen Drähten ist die *Dauer der Entladung* vom Widerstande und der Dichtigkeit abhängig. Es findet bei einer gewissen von eben dem Widerstande abhängigen Schlagweite ein plötzlicher Sprung statt, so dafs die Entladungen *von kurzer Dauer* (bei gröfseren Schlagweiten) mindestens um das 30- bis 50fache der Zeit von denen *von langer Dauer* (bei kleinen Schlagweiten) abweichen. Jede von beiden Arten nimmt innerhalb ihrer Gränzen mit der Schlagweite an Dauer zu.

12. Durch künstliche Vergrößerung der Funkenstrecke während der Entladung können eine oder mehrere Alternationen verschwinden. Bei Entladung *von kurzer Dauer* erhielt man durch den bezüglichen Versuch die Möglichkeit, das Maximum der ersten negativen Ladung der Batterie unmittelbar zu beobachten, und den Coëfficienten  $m$  auf eine neue Art zu bestimmen. Dafs auch Entladungen von kurzer Dauer durch die künstlich vergröfserte Funkenstrecke verändert werden, blieb ungewifs, wurde aber wegen der dabei beobachteten Rückstände als wahrscheinlich hingestellt.

13. Zwei Galvanometer, die in ein und demselben Schliessungsbogen bei *einer* Schlagweite gleiche Ablenkungen gaben, thaten dasselbe bei allen anderen. Wurde das eine im Hauptschliessungsbogen eingeschaltet, und die Ablenkung  $A$  durch den Entladungsstrom beobachtet, ferner der Rückstand  $R$  mit dem anderen Galvanometer beobachtet, so ergab sich die Ladung  $Q = A + R$ , bei jedwedem Schliessungsbogen und jeder Art von Entladung, der theoretischen Forderung gemäfs, dafs die Ablenkung stets  $= \int_0^T i dt$  ist, wo  $i dt$  diejenige Elektrizitätsmenge ist, die

in der Z  
bogens

14.  
Schliess  
einen b  
die Entl  
der Ele

15.  
widersp  
zow fü  
die Art

W  
Quec  
kann  
mit d  
Besti  
Wick  
aus  
schie  
ber  
Ver  
soll  
sind

in der Zeit  $\Delta t$  durch einen Querschnitt des Schließungsbogens floss.

14. Die Einschaltung einer evacuirten Röhre in den Schließungsbogen vergrößert die Ladung der Batterie um einen bei allen Schlagweiten nahezu gleichen Werth, d. h. die Entladung beginnt bei einer etwas größeren Dichtigkeit der Elektrizität.

15. Die durch den Rückstand gewonnenen Kriterien widersprachen in keinem einzigen Falle den von Dr. Paalzow für die Lichterscheinungen gegebenen Kennzeichen für die Art der Entladung.

---

## II. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose.

---

### Ueber die Bestimmung des Cyans. (Schluss.)

#### Bestimmung des Cyans im Quecksilbercyanid.

Während man leicht die Menge des Quecksilbers im Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff bestimmen kann, ist die richtige Bestimmung des Cyans in demselben mit den allergrößten Schwierigkeiten verknüpft. Aber die Bestimmung des Cyans im Cyanquecksilber ist deshalb von Wichtigkeit, weil wie weiter unten gezeigt werden wird, aus vielen Cyanverbindungen das Cyan am besten abgeschieden wird, wenn man es an Quecksilber bindet.

Die richtige Bestimmung des Cyans in Cyanquecksilber gelang erst nach einer langen Reihe von fruchtlosen Versuchen. Da diese nicht ganz ohne Interesse sind, so soll ihrer kurz Erwähnung geschehen. Alle diese Versuche sind von Hrn. Finkener angestellt worden, und nur sei-



ner beharrlichen Ausdauer ist es zuzuschreiben, daß endlich günstige Resultate erhalten wurden.

Wenn man Schwefelwasserstoffwasser selbst zu einer verdünnten Lösung des Quecksilbercyanids hinzufügt, so entweicht sogleich etwas Cyanwasserstoffsäure, wie man dies deutlich durch den Geruch bemerken kann. Fügt man zu der Lösung des Cyanids zuerst einen großen Ueberschuß von Ammoniak, wodurch bekanntlich kein Niederschlag bewirkt wird, darauf Schwefelwasserstoffwasser, und sodann schnell salpetersaures Silberoxyd, so scheidet sich zwar ein Gemenge von Schwefelsilber und von Schwefelquecksilber aus, während das Cyansilber im Ammoniak gelöst bleibt, und aus der filtrirten Lösung durch Uebersättigung mit Salpetersäure gefällt werden kann. Aber durch die Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf die ammoniakalische Lösung des Cyansilbers bildet sich wiederum Quecksilbercyanid, das sich im Ammoniak auflöst, und Schwefelsilber. Man erhält daher eine auffallend geringe Menge des Cyans als Cyansilber, und wenn man in dem Gemenge von Schwefelquecksilber und von Schwefelsilber die Menge des Quecksilbers bestimmt, (indem man dasselbe mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und von chlorsaurem Kali behandelt, und in der filtrirten Lösung das Quecksilber bestimmt), so erhält man oft nur etwas mehr als die Hälfte von der Menge, die man erhalten sollte.

So wurden aus 0,7370 Grm. des Quecksilbercyanids durch Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas, Zusetzen von Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd nur 0,1090 Grm. Cyansilber und 0,3645 Grm. Quecksilberchlorür erhalten, oder nur 13,91 Proc. Cyan und 52,92 Proc. Quecksilber von den im Salze enthaltenen Mengen Cyan und Quecksilber.

Aus einer Lösung von 1,152 Grm. Quecksilbercyanid wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Ehe dasselbe im Ueberschuß hinzugesetzt worden war, konnte man einen Geruch nach Cyanwasserstoffsäure deutlich wahrnehmen. Die mit etwas Salpetersäure versetzte

Flüssig-  
ren Sil-  
Schwe-  
Salpet-  
hen O-  
Cyan  
Versu-  
enthal-

Es  
Queck-  
worde-  
sung  
Kali  
und  
berox-  
den g-  
und  
0,426  
Cyan

V-  
nids  
setzt  
oxyd  
zerst-  
mion-  
peter-  
als  
wur-  
Glüh-  
aber

nau-  
cyan-  
Das  
Ein-  
wir-  
von



Flüssigkeit wurde in einen Ueberschufs einer salpetersauren Silberoxydlösung filtrirt. Durch Ammoniak wurde das Schwefelsilber vom Cyansilber getrennt, und letzteres durch Salpetersäure gefällt. Das Cyansilber gab nach dem Glühen 0,739 Grm. Silber. Diese entsprechen 0,1779 Grm. Cyan oder nur 15,44 Proc. Es wurden also in diesem Versuche nur drei Viertel von dem Cyan, das im Cyanide enthalten war, erhalten.

Es wurden ferner aus der Lösung von 0,9935 Grm. des Quecksilbercyanids, die mit etwas Salpetersäure versetzt worden war, das Quecksilber gefällt. Zu der filtrirten Lösung wurde sogleich eine Lösung von salpetrichsaurem Kali hinzugefügt, um den Schwefelwasserstoff zu zerstören und darauf sogleich eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Der gefällte Schwefel und das Cyansilber wurden gemeinschaftlich filtrirt, und sodann erst an der Luft, und dann in einem Wasserstoffstrome geglüht. Es wurden 0,426 Grm. Silber erhalten, die aber nur 50,03 Proc. des Cyans entsprechen, das hätte erhalten werden sollen.

Wenn man, nachdem die Lösung des Quecksilbercyanids mit Ammoniak versetzt durch Schwefelwasserstoff zersetzt worden ist, eine Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd hinzusetzt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu zerstören, so wird mit dem Schwefelcadmium auch Cyancadmium gefällt, so dafs man in der filtrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd lange nicht die ganze Menge des Cyans als Cyansilber erhält. Aus 0,943 Grm. Quecksilbercyanid wurde auf diese Weise Cyansilber erhalten, das nach dem Glühen nur 0,544 Grm. Silber gab. Diese Menge entspricht aber nur 67,30 Proc. des im Salze enthaltenen Cyans.

Man erhält eben so wenig aus ähnlichen Gründen genaue Resultate, wenn man eine Lösung des Quecksilbercyanids mit frisch gefälltem Schwefelcadmium behandelt. Dasselbe wird sogleich dunkel gefärbt, und wenn man die Einwirkung durch eine geringe Erwärmung beschleunigt, so wird es schwarz, zugleich aber auch entsteht ein Geruch von Cyanwasserstoffsäure.

Das Ammoniak verhindert die Verflüchtigung der Cyanwasserstoffsäure nicht vollständig. Diefs geschieht zwar durch Kalihydrat; wendet man aber dasselbe bei diesen Versuchen an, so treten grofse Schwierigkeiten hinsichtlich der Abscheidung des Schwefelquecksilbers ein. Das Schwefelquecksilber ist zwar in Kalihydratlösung auch beim Kochen vollständig unauflöslich, aber in einem Ueberschufs von Schwefelkalium löslich. Aus dieser Lösung kann es durch vieles Wasser gefällt werden, besonders wenn kein, oder nur sehr wenig freies Kalihydrat zugegen ist, in welchem die Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium löslich ist.

Eine Lösung von 1,4475 Grm. Quecksilbercyanid in etwa der 100fachen Menge Wasser wurde mit einem Ueberschufs einer Lösung von Schwefelkalium versetzt. Dieselbe war auf die Weise bereitet, dafs durch eine Lösung von Kalihydrat (die von aller atmosphärischen Luft durchs Kochen befreit worden war) Schwefelwasserstoffgas beim völligen Ausschlufs der Luft bis zur Sättigung geleitet, und diese Lösung dann mit einem gleichen Volumen luftfreier Kalilösung vermischt wurde. Die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit Ammoniak versetzt. Aus der von Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit wurde durch Uebersättigung mittelst Salpetersäure Cyansilber gefällt, welches durchs Glühen in metallisches Silber verwandelt wurde. Es wurden 1,197 Grm. davon erhalten. Diese entsprechen 96,48 Proc. des im angewandten Salze enthaltenen Cyans. Keine Untersuchung hatte bis jetzt ein so der Wahrheit sich näherndes Resultat gegeben, obgleich der Verlust an Cyan doch immer bedeutend genug war. Als aber der Versuch wiederholt wurde, und zwar auf dieselbe Weise, wurden aus 1,3095 Grm. des Quecksilbercyanids nur 1,053 Grm. Silber erhalten. Diese entsprechen nur 93,81 Proc. des im angewandten Salze enthaltenen Cyans.

Bei einem neuen Versuche wurden zu der Lösung des Quecksilbercyanids vor dem Zusatze des Schwefelkaliums

Kalihyd  
sich nich  
sigkeit v  
zugefügt  
silber e  
Silber l  
ten Salz

Als  
silbercy  
löst wur  
tallische  
Proc. d  
Versuch  
trirte Fl  
salpeter  
Quecks  
Proc. v  
entspre

Bei  
angewa

Der  
Unter  
einmal  
Schwef  
Uebers  
Quecks  
gefällt  
Wasse  
Uebers  
Analys  
haltene  
keit b  
filtrirte  
kalium  
Silber  
Cyans

Pogge

Kalihydratlösung hinzugefügt. Das Schwefelquecksilber liefs sich nicht vollkommen klar filtriren. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt. Von 1,3015 Grm. Quecksilbercyanid wurde Cyansilber erhalten, das durchs Glühen 0,9270 Grm. metallisches Silber lieferte, also nur 83,10 Proc. von dem im angewandten Salze enthaltenen Cyan entsprechend.

Als bei einem neuen Versuche 1,3400 Grm. des Quecksilbercyanids in einer gröfseren Menge von Wasser aufgelöst wurden, wurden auf dieselbe Weise 1,0820 Grm. metallisches Silber erhalten. Diese Menge entspricht 94,20 Proc. des im Salze enthaltenen Cyans. Bei einem anderen Versuche hingegen, als die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit gleich in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd filtrirt wurde, gaben 1,3085 Grm. Quecksilbercyanid nur 0,9510 Grm. metallisches Silber, 84,79 Proc. von dem im angewandten Salze enthaltenen Cyan entsprechend.

Bei den drei letzten Versuchen wurde Schwefelkalium angewandt, das unterschweflichtsaures Kali enthielt.

Der Grund, weshalb bei allen diesen zuletzt angeführten Untersuchungen Resultate erhalten wurden, die sich nicht einmal entfernt der Wahrheit nähern, ist der, dafs durch Schwefelkalium, auch wenn dasselbe im möglichst kleinen Ueberschusse zur Quecksilbercyanidlösung gesetzt wird, das Quecksilber als Schwefelquecksilber nicht ganz vollständig gefällt werden kann, selbst wenn das Ganze mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist. Diefs geschieht erst durch Uebersättigung mit einer Säure. Man kann daher bei diesen Analysen die Menge des Quecksilbers nicht aus dem erhaltenen Schwefelmetall auch nur mit annähernder Genauigkeit bestimmen. Wird zu der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit, welche Cyankalium, etwas Schwefelkalium und etwas Schwefelquecksilber enthält, salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak hinzugefügt, so bildet sich zwar Cyansilber, aber durch das vorhandene Schwefelquecksilber

zersetzt sich dasselbe, wie schon oben angeführt worden, in Schwefelsilber und Quecksilbercyanid, das sich gemeinschaftlich mit der größten unzersetzten Menge des Cyansilbers in Ammoniak auflöst. Durch Uebersättigung der filtrirten Lösung vermittelt Salpetersäure wird nur das gelöste Cyansilber gefällt.

Je weniger Ueberschufs von Schwefelkalium zur Lösung des Quecksilbercyanids hinzugefügt und in je mehr Wasser das Salz aufgelöst wurde, desto mehr scheidet sich Schwefelquecksilber aus und desto größer wird die Menge der erhaltenen Cyansilbers.

Da nun Schwefelammonium bei Abwesenheit von Kalihydrat das Schwefelquecksilber nicht im Mindesten aufzulösen vermag, so wurde noch ein Versuch mit demselben angestellt. Eine Lösung von 1,3595 Grm. Quecksilbercyanid wurde mit frisch bereitetem Schwefelammonium gefällt. Dasselbe war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit bereitet worden, welche nach der Sättigung mit einem gleichen Volumen von Ammoniakflüssigkeit vermischt wurde. Mit der filtrirten Flüssigkeit wurde so wie früher verfahren. Sie wurde mit Ammoniak und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, und aus der ammoniakalischen Lösung das Cyansilber durch Uebersättigung mit Salpetersäure gefällt. Nach dem Glühen desselben wurden 0,783 Grm. Silber erhalten, die nur 67,19 Proc. von dem Cyan entsprechen, das im angewandten Salze vorhanden war.

Die Ursache des schlechten Resultates ist die, daß Ammoniak die Cyanwasserstoffsäure nicht so bindet, daß nichts davon entweicht. Dies wird durch Kalihydrat bewirkt, aber auch nur durch einen nicht zu geringen Ueberschufs desselben. Eine Auflösung von Cyankalium riecht bekanntlich nach Cyanwasserstoff.

Es wurde daher eine Lösung von Quecksilbercyanid mit Schwefelkalium und Kalihydrat vermischt, so daß alles Schwefelquecksilber gelöst wurde. Um das überschüssige Schwefelkalium zu zersetzen wurde zu der Lösung nach

und  
oxyd  
lich r  
Zu de  
und c  
eine g  
wand  
hielt.  
felkal  
aber  
silber  
Proc.  
Di  
dificir  
Kalihy  
aber  
Theil  
wasch  
Aussc  
durch  
schwa  
die fi  
kalisch  
schwe  
braun  
felcad  
wurde  
ein ro  
zeigte  
aber,  
salpet  
schleu  
cadmi  
peters  
felsäu  
oxyd  
1,765

und nach von einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd gesetzt, bis der dadurch entstehende Niederschlag endlich rein weiß war und nur aus Cadmiumoxydhydrat bestand. Zu der filtrirten Lösung wurde erst salpetersaures Silberoxyd und dann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Zuerst fiel eine grauweiße Masse, die sich dunkler färbte, weil das angewandte Schwefelkalium etwas unterschweflichtsaures Kali enthielt. Bei Wiederholung des Versuchs mit reinerem Schwefelkalium war das ausgeschiedene Cyansilber weißer, hatte aber einen Stich ins grauliche. Durch 1,2620 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,0325 Grm. Silber erhalten, oder 95,45 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Die Analyse des Quecksilbercyanids wurde etwas modificirt wiederholt. Die Quecksilbercyanidlösung wurde mit Kalihydrat und Schwefelkalium versetzt; letzteres wurde aber nur in solcher Menge hinzugefügt, daß der größte Theil des Schwefelquecksilbers gefällt wurde. Beim Auswaschen trübte sich das Waschwasser durch beständige Ausscheidung von etwas Schwefelquecksilber, was man dadurch verhindert, daß das Waschwasser außerordentlich schwach durch Salpetersäure sauer gemacht wurde, so daß die filtrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser gemengt alkalisch blieb. Zu dieser wurde von einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd hinzugefügt, wodurch ein braunrother Niederschlag, der Schwefelquecksilber, Schwefelcadmium und Cadmiumoxyd enthielt, gefällt wurde. Es wurde so viel des Fällungsmittels hinzugefügt, daß zuletzt nur ein rein weißer Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat sich zeigte. Das Auswaschen geschah anfangs mit reinem, später aber, da das Filtriren sehr langsam von statten ging, mit salpetersäurehaltigem Wasser, theils um dasselbe zu beschleunigen, theils auch um etwa gefälltes basisches Cyancadmium aufzulösen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, durch welche das zugleich gefällte Silberoxyd gelöst, und weißes Cyansilber ungelöst zurückblieb. 1,7650 Grm. des Quecksilbercyanids gaben 1,4875 Grm.

metallisches Silber, das 98,32 Proc. von dem Cyan entspricht, welches im Salze enthalten war.

Ein genaues Resultat erhält man auf folgende Weise: Die Lösung des Quecksilbercyanids wird mit Kalihydrat und Schwefelkalium versetzt, letzteres muß nur im geringen Ueberschufs vorhanden seyn. Ohne zu filtriren wird darauf eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird das Cyansilber durch salpetersaures Silberoxyd und verdünnte Schwefelsäure gefällt. Durch 1,1080 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,9515 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 100,19 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Bei der Wiederholung des Versuchs wurde die Lösung des Quecksilbercyanids mit Kalihydrat versetzt, und sodann Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt; ein Ueberschufs derselben wurde vermieden. Es wurde dann eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugesetzt, und in der filtrirten Flüssigkeit das Cyansilber auf die oben erwähnte Weise gefällt. Es wurden durch 1,3755 Grm. Quecksilbercyanid 1,1720 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 99,40 Proc. vom Cyangehalte des Salzes.

Aus den vielen angeführten Untersuchungen ergiebt sich, daß die zuletzt angeführten die besten Resultate gegeben hatten. Es wurden indessen noch mehrere Modificationen mit dem Verfahren vorgenommen, die hier in Kürze mitgetheilt werden sollen.

Die Lösung des Quecksilbercyanids wurde mit Kalihydrat und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und sodann Wismuthoxyd so lange hinzugefügt, bis dasselbe nicht mehr gebräunt wurde. In der filtrirten Flüssigkeit wurde das Cyansilber auf dieselbe Weise wie früher abgeschieden. Es wurden durch 1,3046 Grm. Quecksilbercyanid 1,1050 Grm. Silber erhalten, oder 98,82 Proc. vom Cyan.

Der Ueberschufs des Schwefelkaliums aus einer Quecksilbercyanidlösung, die mit Kalihydrat und dann mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt worden war, wurde nochmals durch schwefelsaures Cadmiumoxyd zersetzt. Der Nieder-

schla  
verde  
Grm.  
halten  
Z  
sung  
so vie  
war,  
zuers  
weis  
dem 2  
der  
wie  
halten  
ten,  
peter  
D  
felque  
säure  
das g  
nigsw  
phori  
E  
word  
100°  
Grm.  
sersto  
halten  
stand  
sehr  
Schw  
D  
felque  
etwas  
silber  
Cyan  
erb

schlag liefs sich schlecht auswaschen, was zuletzt durch sehr verdünnte Salpetersäure geschehen mußte. Durch 1,5678 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,6158 Grm. Silber erhalten, also nur 96,91 Proc. vom Cyangehalte.

Zu einer Lösung von Quecksilbercyanid wurde eine Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd in Ammoniak und noch so viel Ammoniak gesetzt, dafs die Lösung vollkommen klar war, und darauf Schwefelwasserstoffwasser. Es entstand zuerst ein schwarzer Niederschlag, und als dann eine reine weifse Fällung von Schwefelzink erzeugt wurde, wurde mit dem Zusetzen des Schwefelwasserstoffwassers aufgehört. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde das Cyan als Cyansilber wie zuvor gefällt. Es wurde von ganz weifser Farbe erhalten; um es indessen frei von allem Cyanzink zu erhalten, wurde es noch mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt.

Der Niederschlag des mit Schwefelzink gemengten Schwefelquecksilbers wurde mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, um daraus das Schwefelzink aufzulösen; das gereinigte Schwefelquecksilber wurde darauf durch Königswasser oxydirt, und das Quecksilber vermittelst phosphorichter Säure als Chlortür gefällt.

Es waren 1,3465 Grm. Quecksilbercyanid angewandt worden. Es wurden erhalten 1,4180 Grm. Cyansilber (bei 100° getrocknet); dasselbe gab durchs Glühen 1,1400 Grm. Silber. In Salpetersäure gelöst, und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, wurden 1,5085 Grm. Chlorsilber erhalten. In der vom Chlorsilber filtrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoffwasser und Ammoniak eine sehr geringe schwärzliche Trübung, die meistens aus Schwefelzink bestand.

Das durch verdünnte Schwefelsäure gereinigte Schwefelquecksilber wog 1,2685 Grm.; es enthielt indessen noch etwas Schwefelzink. Das aus demselben dargestellte Quecksilberchlortür wog 1,2415 Grm. Durch Bestimmung des Cyans als Cyansilber waren also  
erhalten worden . . . . . 99,02 Proc. Cyan



durch das metallische Silber . . . . . 98,77 Proc. Cyan  
 durch das Chlorsilber . . . . . 98,37 „ „ „ „  
 Durch Bestimmung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber  
 waren erhalten worden . . 102,33 Proc. Quecksilber  
 durch das Quecksilberchlorür . 98,66 „ „ „ „

Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise wiederholt. Aus 1,6005 Grm. Quecksilbercyanid wurden erhalten 1,3600 Grm. metallisches Silber. Dasselbe gab in Chlorsilber verwandelt 1,7998 Grm. Silber. Diese Mengen entsprechen 99,14 und 98,74 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Es wurde noch ein Versuch angestellt, um zu sehen, ob bei dieser Methode das Kalihydrat, das zur Bindung der Cyanwasserstoffsäure hinzugefügt worden, durch Ammoniak zu ersetzen sey. Es wurde deshalb zu der Lösung des Quecksilbercyanids Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, und da sich das Schwefelquecksilber nicht absetzte, noch salpetersaures Ammoniak hinzugefügt. Das Schwefelquecksilber schied sich nun vollständig ab, und als zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzugefügt wurde, entstand, weil möglichst wenig Schwefelwasserstoff im Ueberschufs hinzugefügt worden, nur eine weiße Opalisirung von Schwefelzink. Nach dem Filtriren der geringen Menge des Schwefelzinks wurde das Cyan als Cyansilber auf gewöhnliche Weise gefällt. Durch 1,0910 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,8548 Grm. metallisches Silber erhalten, also nur 91,41 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan. Man sieht hieraus, daß, wie schon oben erwähnt, Ammoniak nicht die Verflüchtigung der Cyanwasserstoffsäure zu verhindern im Stande ist. Dagegen kann hierbei, wie nicht anders zu erwarten war, das Quecksilber mit Genauigkeit bestimmt werden. Es wurden 1,0060 Grm. Schwefelquecksilber erhalten, die 100,16 Proc. von dem im Salze enthaltenen Quecksilber entsprechen.

Zweckmäßiger ist es, die Zinkoxydlösung zur Lösung des Quecksilbercyanids hinzuzufügen, bevor man das Queck-

silber  
 sich d  
 Schwe  
 und C  
 durch  
 Ueber  
 Schwe  
 silberc  
 mit un  
 oxyd v  
 noch F  
 alle C  
 darauf  
 Lösun  
 hinzug  
 ein ga  
 telstur  
 sehr v  
 dung  
 Flüssig  
 auf m  
 vorwa  
 ausgev  
 rem S  
 wurde  
 Zink  
 trirter  
 starke  
 stoffsi  
 keit l  
 D  
 Grm.  
 ausge  
 metal  
 dünne  
 E  
 Proc.  
 sam



silber in Schwefelquecksilber verwandelt hat. Es bildet sich dann beim Zersetzen des Quecksilbercyanids durch Schwefelwasserstoff die Doppelverbindung von Cyankalium und Cyanzink. Da dieses Doppelsalz langsam und schwer durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so muß man einen Ueberschuß von Zinkoxyd anwenden, damit dieser den Schwefelwasserstoff zersetzt. Es wurde deshalb das Quecksilbercyanid in der 300fachen Menge von Wasser gelöst, mit ungefähr der doppelten Menge von salpetersaurem Zinkoxyd versetzt, das in Ammoniak gelöst war. Es wurde nun noch Kalihydratlösung hinzugefügt, mehr als hinreichend, um alle Cyanwasserstoffsäure und Salpetersäure zu binden, und darauf noch so viel Ammoniak, daß eine vollkommen klare Lösung entstand. Nun erst wurde Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt und zwar so viel, bis durch ferneren Zusatz ein ganz weißer Niederschlag entstand. Nach einer Viertelstunde wurde filtrirt. Das Auswaschen geschah durch sehr verdünntes Ammoniak, weil dadurch die Cyanverbindung besser ausgewaschen zu werden schien. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis dieselbe vorwaltete. Das Cyansilber wurde durch Decantiren etwas ausgewaschen, und dann mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, ehe es filtrirt wurde. Diefesmal wurde es seinem Gewichte nach bestimmt, um es auch auf Zink untersuchen zu können. Es wurde mit vieler concentrirter Salpetersäure erhitzt, wodurch es sich gänzlich unter starker Gasentwicklung auflöste, und durch Chlorwasserstoffsäure das Silber entfernt. Aus der filtrirten Flüssigkeit konnte eine Spur von Zinkoxyd abgeschieden werden.

Durch 1,2466 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,3224 Grm. Cyansilber erhalten, aus denen 0,0005 Grm. Zinkoxyd ausgeschieden werden konnten. Die gefällten Schwefelmetalle wurden in Königswasser gelöst, und aus der verdünnten Lösung 1,1490 Grm. Schwefelquecksilber gefällt.

Es wurden also erhalten 20,58 Proc. Cyan und 79,46 Proc. Quecksilber, was sehr nahe mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmt.

Da die Lösung der Doppelverbindung von Cyanzink mit Cyanammonium, die mit Ammoniak versetzt worden ist, nicht nach freier Cyanwasserstoffsäure riecht, so schien es wahrscheinlich, bei dem Verfahren, die Zinkoxydlösung unmittelbar zu der Lösung des Quecksilbercyanids hinzuzufügen, ehe dasselbe in Schwefelquecksilber verwandelt worden, zu einem günstigen Resultate auch ohne Anwendung von Kalihydrat zu gelangen. Es war aus mehreren Versuchen wichtig, sich davon zu überzeugen. Denn dann ist es bei Anwendung von Ammoniak ohne Kalihydrat möglich, diese Methode bei der Analyse von Cyanverbindungen anzuwenden, die Cyankalium enthalten, um durch eine einzige Untersuchung alle Bestandtheile der Verbindung zu bestimmen. Es ist ferner zu bemerken, daß es oft schwer ist, sich ein Kalihydrat zu verschaffen, welches ganz rein von Chlorkalium ist, wodurch dann das Cyansilber durch Chlorsilber verunreinigt wird.

Es wurde deshalb der vorige Versuch wiederholt aber die Lösung des Zinkoxydsalzes geschah nur durch Ammoniak. Die Mengung von Schwefelquecksilber und Schwefelzink setzte sich noch besser ab, als bei Anwendung von Kalihydrat. Es wurden durch 1,6350 Grm. Quecksilbercyanid 1,7240 Grm. Cyansilber und 1,5032 Grm. Schwefelquecksilber erhalten; also 20,46 Proc. Cyan und 79,26 Proc. Quecksilber.

#### Bestimmung des Cyans im Quecksilbercyanid durch Cadmium.

Man kann das Cyan im Quecksilbercyanid auf die Weise bestimmen, daß man es in der 25 bis 30 fachen Menge Wasser löst, und die Lösung in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit ungefähr einer gleichen Menge von Cadmiumfeilspänen in Berührung läßt. Wenn man nach ungefähr 36 Stunden zu der Lösung des Cyancadmiums salpetersaures Silberoxyd und darauf Salpetersäure hinzufügt, so erhält man sehr nahe die richtige Menge des Cyansilbers. An den Wänden setzt sich eine höchst geringe Menge von Cyankadmium als weißer Ansatz ab, den man in Essigsäure lösen, und zu der Lösung des Cyankadmiums

hinzusetzen muß, nachdem man zuvor die Silberlösung hinzugefügt hat.

Aus 0,9690 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,8145 Grm. metallisches Silber durch Glühen des Cyansilbers erhalten. Das sind nur 97,94 Proc. von der Menge des im angewandten Salze enthaltenen Cyans.

Entfernt man aus der vom Cyansilber getrennten Flüssigkeit das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, so findet man darin nur Cadmium und keine Spur von Quecksilber.

Die Menge des durch das Cadmium ausgeschiedenen Quecksilbers ist nur durch Lösung der Metalle in Salpetersäure und Fällung der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung durch phosphorige Säure zu bestimmen.

Die Analyse giebt aber ein sehr schlechtes Resultat, wenn man das Quecksilbercyanid in einer zu großen Menge von Wasser gelöst hat, um es durch Cadmium zu zersetzen. Löst man es in der 250 fachen Menge Wasser auf, so ist selbst nach Verlauf von sechs Tagen das Quecksilber lange nicht gefällt worden. Es setzt sich an die Wände des Glases eine weiße Substanz (wahrscheinlich basisches Cyancadmium) ab, und die Lösung riecht nach freier Cyanwasserstoffsäure.

Durch metallisches Zink und Eisen wird das Quecksilbercyanid nur sehr unvollständig zersetzt, auch wenn sie lange mit der Lösung desselben in Berührung sind.

Das Cyansilber wird bei Gegenwart von Wasser durch metallisches Zink gar nicht zersetzt, während bekanntlich Chlorsilber dadurch vollständig in metallisches Silber verwandelt werden kann. Durch Zusetzen von etwas verdünnter Schwefelsäure zum Wasser erfolgt eine Zersetzung des Cyansilbers durch Zink, jedoch immer schwierig und nur theilweise. Man kann indessen Chlorsilber vom Cyansilber nicht gut durch Zink bei Gegenwart von Wasser trennen. Es bildet sich etwas un- oder schwerlösliches basisches Chlorzink, das sich fest an das Zink setzt, und diese geschieht auch beim Ausschluss der Luft, in welchem Falle eine Gasentwicklung beobachtet werden kann.

### Zerlegung der Cyanmetalle durch Quecksilberoxyd.

Es ist schon oben bemerkt worden, daß man nur in einigen, aber nicht in allen einfachen und Doppel-Cyanverbindungen unmittelbar das Cyan als Cyansilber und so dann die übrigen Bestandtheile nach bekannten Methoden bestimmen kann. Nur solche Cyanverbindungen, welche in Salpetersäure leicht löslich, und durch dieselbe leicht zersetzbar sind, lassen sich auf diese Weise zerlegen. Wenn dieß aber nicht der Fall ist, so muß das Cyan in ihnen auf eine andere Weise bestimmt werden.

Von dieser Art sind namentlich die wichtigen Verbindungen des Cyans mit dem Eisen. Sind dieselben mit Cyankalium verbunden, so wird durch salpetersaures Silberoxyd nur letzteres zersetzt, und in Cyansilber verwandelt, das dann aber mit dem unzersetzten Cyaneisen eine Doppelverbindung bildet, welche der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure widersteht, und daher nicht durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt wird.

Viele dieser Verbindungen lassen sich in Auflösungen oder im fein zerriebenen Zustand durchs Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd zersetzen, wobei das Metall der Cyanverbindung sich oxydirt, und sich als Oxyd ausscheidet oder auflöst und das Cyan-Quecksilbercyanid bildet, in welchem nach dem Filtriren das Cyan auf die früher erörterte Weise als Cyansilber abgeschieden werden kann.

Außer den einfachen alkalischen Cyanmetallen wie das Cyankalium und den Verbindungen der verschiedenen Arten des Cyaneisens (Berlinerblau) und ihren Doppelsalzen mit Cyankalium (Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid) lassen sich noch andere Doppelcyanüre durchs Kochen mit Quecksilberoxyd vollständig zersetzen, während einige der Zersetzung durch Quecksilberoxyd mehr widerstehen, wie z. B. das Kaliumkobaltcyanid.

Durch das Kochen der Cyanverbindungen mit Quecksilberoxyd wird das Cyan nicht zersetzt, und man bemerkt während des Kochens keine Entwicklung von Ammoniak.

Auch  
hydra  
zerset  
U  
muß  
den,  
selbe  
halt v  
ohne  
V  
silber  
darin  
silber  
bersch  
Zerse  
E  
dern  
chen  
werde  
anwe  
blau  
B  
Cyan  
stand  
geach  
silber  
Filtrir  
rend  
keit  
des E  
und  
deren  
der I  
zu b  
setzt  
säure  
Dann

Auch kann selbst bei einem bedeutenden Zusatz von Kalihydrat die Quecksilbercyanidlösung durchs Kochen nicht zersetzt werden.

Um die Zersetzung einer Cyanverbindung zu bewirken, muß ein Ueberschuß von Quecksilberoxyd angewandt werden, so daß ein Theil desselben unzersetzt bleibt. Derselbe muß frei von Verunreinigungen seyn; ein kleiner Gehalt von Salpetersäure, der sich häufig darin findet, ist ganz ohne nachtheilige Folgen.

Wird eine Lösung von Cyankalium mit etwas Quecksilberoxyd gekocht, so löst dieses sich zuerst vollständig darin auf, indem sich die lösliche Verbindung von Quecksilbercyanid mit Cyankalium bildet. Durch einen Ueberschuß von Quecksilberoxyd findet aber eine vollständige Zersetzung statt.

Es können nicht nur lösliche Cyanverbindungen, sondern auch ganz unlösliche, wie das Berlinerblau durchs Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd vollständig zersetzt werden; man muß sie nur im fein gepulverten Zustande anwenden. Bekanntlich hat schon Scheele das Berlinerblau durch Quecksilberoxyd zersetzt.

Bei der Zersetzung der Verbindung des Eisens mit dem Cyan durchs Kochen mit Quecksilberoxyd findet der Umstand statt, daß es unmöglich ist, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen oxydirten Eisen und dem überschüssigen Quecksilberoxyde klar abzufiltriren. Weder durch wiederholtes Filtriren, noch durch langes Stehenlassen des Ganzen während mehrerer Wochen ist es möglich eine klare Flüssigkeit zu erhalten. Diefes findet sowohl bei der Zerlegung des Berlinerblau's, als auch bei der des Kaliumeisencyanürs, und des Kaliumeisencyanids statt. Bei der Zerlegung anderer Cyanverbindungen ist diefes nicht oder weit weniger der Fall. Dieser unangenehme Umstand ist indessen leicht zu beseitigen. Nachdem man einige Minuten gekocht hat, setzt man tropfenweise zu der trüben Flüssigkeit Salpetersäure, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist. Dann setzt sich das Eisenoxyd nach dem Umrühren rasch

ab und läßt sich gut filtriren. Man kann auch gleich mit dem Quecksilberoxyd etwas salpetersaures Quecksilberoxyd hinzufügen; es ist indessen besser so zu verfahren, wie so eben angegeben worden ist. Ist nach dem Kochen im unlöslichen Rückstande Eisenoxydul, wie bei der Zersetzung des Kaliumeiscyants, und auch bei der des Berlinerblau's, so wird dasselbe durch das Quecksilberoxyd in Eisenoxyd verwandelt, und in der Flüssigkeit findet man salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn man keine hinreichende Menge von Quecksilberoxyd angewandt hat, so bildet sich beim allmählichen Zusetzen von Salpetersäure Berlinerblau. Man muß dann von Neuem Quecksilberoxyd hinzufügen, und von Neuem kochen.

Das Quecksilberhaltige Eisenoxyd wird abfiltrirt, und mit heißem Wasser ausgewaschen. Hat das Kochen in einer Platinschale statt gefunden, so ist dieselbe auf der Innenseite mit einer dünnen Haut von Eisenoxyd überzogen, welche man durch die Fahne einer Feder nicht wegzubringen im Stande ist. Man löst dasselbe in einer möglichst geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak und bringt den geringen Niederschlag auf das Filtrum des Quecksilberhaltigen Eisenoxyds, nachdem dasselbe ausgewaschen worden, und wäscht nochmals aus (das Waschwasser, das Chlorammonium enthält, wird natürlicher Weise für sich aufgefangen). Nach dem Trocknen wird das Eisenoxyd in einem Platintiegel geglüht, und gewogen. Das Glühen muß Anfangs mit Vorsicht geschehen; denn giebt man gleich Anfangs eine starke Hitze, so überzieht sich der Deckel des Tiegels auf der Innenseite mit einem Hauche von Eisenoxyd, das durch das sich verflüchtigende Quecksilber fortgerissen worden, und von dem also auch etwas auf diese Weise verloren gehen kann.

In der vom Eisenoxyd und überschüssigen Quecksilberoxyde abfiltrirten Flüssigkeit wird auf die früher angegebene Weise das Cyan bestimmt. Es kann auch das Kali seiner Menge nach, nach bekannten Methoden, gefunden

werde  
die A  
Es  
das  
worde  
Ke  
Salze  
worde  
stimm  
den v  
1)  
Quec  
die a  
felwa  
Zinke  
A  
halten  
ber,  
liefer  
Cyan  
N  
und  
2  
1,913  
senox  
ein c  
wurd  
strom  
gung  
enthi  
mind  
silber  
nen  
Cyan  
3  
des  
Silber

werden, wenn bei der Zersetzung des Quecksilbercyanids die Anwendung des Kalihydrats vermieden worden ist.

Es sind nach dieser Methode das Kaliumeisencyanür, das Kaliumeisencyanid und das Berlinerblau untersucht worden.

*Kaliumeisencyanür.* — Die Untersuchungen mit diesem Salze, welche sämmtlich von Hrn. Finkener angestellt worden sind, geschahen früher, als die zweckmäsigste Bestimmung des Cyans in Quecksilbercyanid erkannt worden war.

1) Nachdem das krystallisirte Salz mit Wasser und Quecksilberoxyd durchs Kochen zersetzt worden, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalihydrat, darauf mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und sodann eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt.

Aus 2,0175 Grm. des krystallisirten Salzes wurden erhalten: 0,3815 Grm. Eisenoxyd und 3,7710 Grm. Cyansilber, welche durchs Glühen 3,0390 Grm. metallisches Silber lieferten. Diefs entspricht 13,25 Proc. Eisen und 36,26 Proc. Cyan im Salze.

Nach der Berechnung sind im Salze 13,24 Proc. Eisen und 36,92 Proc. Cyan enthalten.

2) Es wurde wie beim ersten Versuch verfahren. Aus 1,9130 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,3670 Grm. Eisenoxyd. Das erhaltene Cyansilber war chlorhaltig, weil ein chlorhaltiges Kalihydrat angewandt worden war. Es wurde daher geglüht, gewogen, darauf im Wasserstoffstrome geglüht und wieder gewogen. Durch die erste Wägung wurden 3,0920 Grm. Silber erhalten, die Chlorsilber enthielten; durch die Behandlung mit Wasserstoffgas verminderte sich das Gewicht auf 3,0170 Grm. Das Cyansilber enthielt also 0,3032 Grm. Chlorsilber. Die gefundenen Mengen entsprechen 13,13 Proc. Eisen und 35,09 Proc. Cyan.

3) Es wurde auf dieselbe Weise verfahren. 2,0425 Grm. des Salzes gaben 0,3860 Grm. Eisenoxyd und 3,0295 Grm. Silber; oder 13,23 Proc. Eisenoxyd und 35,71 Proc. Cyan.



**Kaliumeisencyanid.** — Die Versuche sind alle von Hrn. Finkener angestellt worden.

1) Die Lösung des Salzes wurde mit Quecksilberoxyd, und darauf mit Kali und Schwefelwasserstoff behandelt, aber zur Entfernung des überschüssigen Schwefelkaliums wurde fein geriebenes Bleioxyd hinzugefügt. Das Gemenge von Schwefelquecksilber, Schwefelblei und Bleioxyd liefs sich nicht so vollständig auswaschen, dafs das Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd kein Cyansilber mehr erzeugte, wohl weil etwas basisches Cyanblei gefällt worden war. Das Auswaschen geschah daher zuletzt mit verdünnter Salpetersäure, aber dieses Waschwasser wurde für sich durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Aus 0,8808 Grm. des Salzes wurden 0,2130 Grm. Eisenoxyd erhalten; die zwei erhaltenen Mengen von Cyansilber gaben durchs Glühen 1,7178 Grm. und 0,0048 Grm. Silber, oder 16,93 Proc. Eisen und 47,08 Proc. Cyan.

Das Salz enthält nach der Berechnung 17,00 Proc. Eisen, 47,36 Proc. Cyan und 35,64 Proc. Kalium.

2) Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise wiederholt. Aus 1,1098 Grm. des angewandten Salzes wurden 0,2724 Grm. Eisenoxyd und 2,1415 Grm. und durch das Waschwasser 0,0042 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 17,18 Proc. Eisen und 46,56 Proc. Cyan.

3) Bei einer neuen Wiederholung der Analyse wurde das Kaliumeisencyanid in sehr vielem Wasser gelöst. Aus 0,4216 Grm. des Salzes wurden 0,8008 Grm. metallisches Silber oder 45,70 Proc. Cyan erhalten. Der Eisengehalt wurde nicht bestimmt.

4) Bei einer neuen Analyse wurde ein bedeutender Ueberschufs von Schwefelwasserstoff angewandt. 0,7390 Grm. vom Kaliumeisencyanid gaben 1,3994 Grm. metallisches Silber oder 45,59 Proc. Cyan.

Diese Untersuchungen zeigen, dafs man zwar vermittelst des Bleioxyds auch zufriedenstellende Resultate erhalten kann, dafs aber die Anwendung desselben durchaus



keine Vortheile darbietet, sondern wegen des längeren Auswaschens umständlicher ist.

5) Es wurde deshalb die Untersuchung auf die Weise wie beim Kaliumeiscyancyanür angestellt.

0,9375 Grm. des Salzes gaben 0,2290 Grm. Eisenoxyd und 1,8050 Grm. metallisches Silber, also 17,10 Proc. Eisen und 46,35 Proc. Cyan.

6) Die Untersuchung wurde endlich nach der oben S. 568 angeführten Methode angestellt, indem zu der Lösung des Quecksilbercyanids eine ammoniakalische Zinkoxydlösung und dann erst Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wurde. Das Cyansilber wurde in der sauren Flüssigkeit anhaltend erhitzt, wodurch etwas Cyansilber gelöst und zersetzt wurde. Die Flüssigkeit roch etwas nach Cyanwasserstoffsäure und wurde beim Erkalten trübe von sich wieder ausscheidendem Cyansilber. Es wurden aus 1,0895 Grm. des Salzes 0,2670 Grm. Eisenoxyd und 2,0370 Grm. metallisches Silber, also 17,15 Proc. Eisen und 45,01 Proc. Cyan erhalten.

7) Endlich wurde bei Wiederholung des Versuchs auf diese Weise die von dem Cyansilber abfiltrirte Flüssigkeit zur Verjagung der freien Säure abgedampft mit Schwefelammonium versetzt, um das Silber und Zink zu entfernen, und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Salpetersäure versetzt, erhitzt, von dem Schwefel durch Filtriren befreit, abgedampft, der Rückstand geglüht und das Kali als schwefelsaures Salz bestimmt. Aus 1,3545 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,3293 Grm. Eisenoxyd, 2,6090 Grm. metallisches Silber und 1,0858 Grm. schwefelsaures Kali, also 17,02 Proc. Eisen, 46,37 Proc. Cyan und 36,00 Proc. Kalium.

**Berlinerblau.** Zur Untersuchung wird dasselbe möglichst fein zerrieben, bei 100° getrocknet, mit der 4- bis 5-fachen Menge von Quecksilberoxyd gekocht, und dann so verfahren, wie früher beschrieben wurde. Wenn man in dessen im Berlinerblau nicht einen unwesentlichen Gehalt

an Kali bestimmen will, das bisweilen darin enthalten ist, so thut man besser, das gepulverte Berlinerblau zuerst mit Wasser und Kalihydrat so lange zu kochen, bis es in Kaliumeisencyanür verwandelt worden ist, dann erst Quecksilberoxyd hinzuzufügen, und die Analyse nach den erörterten Methoden fortzusetzen. Es ist diese Modification des Verfahrens aber nur dann anzurathen, wenn man sich ein Kalihydrat verschaffen kann, das vollkommen frei von Chlorkalium ist.

Zu den Analysen wurde ein Berlinerblau von sehr guter Beschaffenheit aus der chemischen Fabrik von Buxweiler im Elsass angewandt. Die Untersuchungen sind sämmtlich von Hrn. Hayes angestellt worden und zwar die ersten nach nicht so guten Methoden, als die letzten, doch waren auch diese schon beendet, ehe die zweckmäßigste Methode, das Cyan im Quecksilbercyanid zu bestimmen, festgestellt worden war.

Wurde das angewandte Berlinerblau längere Zeit mit kaltem Wasser behandelt, so gab die filtrirte Flüssigkeit keine Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd, aber eine außerordentlich geringe Trübung mit Chlorbaryum, welche auch durch Chlorwasserstoffsäure nicht verschwand; sie gab ferner keine Trübung, weder mit Eisenchlorid, noch mit schwefelsaurem Eisenoxydul, auch nicht bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Wurde das Berlinerblau mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, so konnte durch Abdampfen nur eine Spur von schwefelsaurem Kali erhalten werden. Das angewandte Berlinerblau enthielt daher nur eine sehr geringe Spur von schwefelsaurem Kali. Es wurde zur Untersuchung angewandt, nachdem es im fein zerriebenen Zustand immer so lange bei 100° getrocknet worden war, bis sich sein Gewicht nicht mehr veränderte.

1) 1,2116 Grm. des Berlinerblau's wurden mit der vierfachen Menge von Quecksilberoxyd und Wasser so lange gekocht bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden war. Da sich das suspendirte Eisenoxyd durch Filtriren nicht

entfernt  
darauf  
Der R  
Proc  
2)  
zu ver  
1,4306  
gekocht  
Es w  
Der  
oxyd,  
3)  
ser A  
Das F  
salpet  
genom  
wurde  
halten  
4)  
drat  
versch  
berox  
peters  
dadur  
hinter  
sen i  
keit  
Lösun  
trirt,  
säure  
enthi  
an d  
noch  
silber  
Grm.  
5  
derh  
Pog

entfernen liefs, so wurde salpetersaures Quecksilberoxyd, darauf Ammoniak im Ueberschufs hinzugefügt und filtrirt. Der Rückstand hinterliefs 0,6248 Grm. Eisenoxyd, die 36,10 Proc. Eisen im Berlinerblau entsprechen.

2) Ungefähr 5 Grm. Quecksilberoxyd wurden in nicht zu verdünnter Salpetersäure gelöst, zu der heifsen Lösung 1,4306 Grm. Berlinerblau hinzugefügt, und damit so lange gekocht, bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden war. Es wurde darauf Ammoniak im Ueberschufs hinzugefügt. Der geglühte Niederschlag hinterliefs 0,7526 Grm. Eisenoxyd, was 36,82 Proc. Eisen entspricht.

3) Der Versuch wurde wiederholt, nur wurde bei dieser Analyse statt des Ammoniaks Kalihydrat angewandt. Das Filtriren wurde aber dadurch so erschwert, dafs noch salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniak zu Hülfe genommen werden mußten. Aus 1,6238 Grm. Berlinerblau wurden 0,8501 Grm. Eisenoxyd oder 36,64 Proc. Eisen erhalten.

4) 0,7255 Grm. wurden mit einer Lösung von Kalihydrat so lange erhitzt, bis die dunkelblaue Farbe gänzlich verschwunden war; es wurde dann Wasser und Quecksilberoxyd hinzugesetzt, kurze Zeit damit gekocht, etwas Salpetersäure hinzugefügt, so dafs die Flüssigkeit noch nicht dadurch sauer wurde und filtrirt. Der geglühte Rückstand hinterliefs 0,3752 Grm. Eisenoxyd, welche 36,20 Proc. Eisen im Berlinerblau entsprechen. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde Kalihydrat, Schwefelwasserstoffwasser und eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt und filtrirt, worauf durch salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure Cyansilber gefällt wurde. Das erhaltene Cyansilber enthielt Chlorsilber. Es wurde deshalb nach dem Wägen an der Luft und dann im Wasserstoffstrome geglüht, und nochmals gewogen. Die Mengung von Cyan- und Chlorsilber wog 1,6823 Grm. und das metallische Silber 1,3531 Grm. Diefs entspricht 43,58 Proc. Cyan im Berlinerblau.

5) Die Analyse wurde ganz auf dieselbe Weise wiederholt. 1,5986 Grm. Berlinerblau gaben 0,8292 Grm. Eisen-

oxyd und 2,7946 Grm. metallisches Silber, 36,31 Proc. Eisen und 42,10 Proc. Cyan entsprechend.

6) 0,4622 Grm. Berlinerblau gaben auf ähnliche Weise behandelt 0,2407 Grm. Eisenoxyd oder 36,45 Proc. Eisen.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß ein Berlinerblau von der Zusammensetzung  $\text{Fe}^{\text{I}} \text{Cy}^{\text{I}}$  genau 12 Atome Wasser enthält, wenn es bei  $100^{\circ}$  so lange getrocknet worden ist, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Versucht man es bei höheren Temperaturen zu trocknen, so erleidet es schon eine theilweise Zersetzung; namentlich findet diese schon bei  $200^{\circ}$  statt. Von den angeführten Analysen sind nur in der vierten und fünften das Cyan bestimmt worden. Der Eisengehalt ist in allen Analysen ziemlich gleich ausgefallen.

Die nach der Formel  $\text{Fe}^{\text{I}} \text{Cy}^{\text{I}} + 12\text{HO}$  berechnete Zusammensetzung des Berlinerblaus ist:

	Berechnet.	vierte Analyse.	fünfte Analyse.
Eisen	36,43	36,20	36,31
Cyan	43,50	43,55	42,10
Wasser	20,07	20,25	21,59
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ich habe viele Versuche angestellt, um die Verbindungen des Cyaneisens durch Silberoxyd statt durch Quecksilberoxyd zu zerlegen. Wenn man dieselben in ihrer Lösung damit kocht, so bildet sich zwar sichtlich Cyansilber, zugleich aber entweicht auch bei längerem Kochen etwas Ammoniak. Uebersättigt man dann mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt zwar weißes Cyansilber ungelöst, aber immer in weit geringerer Menge als man erhalten sollte. Ungeachtet seiner weißen Farbe ist dasselbe eisenhaltig.

entf. Chlorid. Es wurde ebenfalls durch Kochen mit Silberoxyd zerlegt und dann im Wasserstoffgas gelöst und nachher regenerirt. Die Analyse von Cyan und Chlorid ergab: 1,0823 Grm. und das metallische Silber 1,3021 Grm. Diese entspricht 33,5 Proc. Cyan im Berlinerblau. Die Analyse wurde auch auf ähnliche Weise wie besch. 1,5020 Grm. Berlinerblau gaben 0,8282 Grm. Eisen.

Den  
nach  
log z  
dymo  
ihre S

D  
bemer  
Kryst

In  
Stro

sprech  
recht

ähnlic

chere

nig a  
das V

auch  
schaf

In  
Labo

mium

ramic

Luft  
und

enthi  
entsp

men  
I  
1) S  
2) F  
3) F

### III. Ueber die Isomorphie der Sulfate von Kadmium, Didym und Yttrium; von C. Rammelsberg.

Den bekannten Gruppen isomorpher Körper reiht sich nach meinen Untersuchungen eine neue an, welche die analog zusammengesetzten Salze des Kadmiumoxyds, des Didymoxyds und der Yttererde enthält, zunächst wenigstens ihre Sulfate.

Die chemische Zusammensetzung dieser drei Salze ist bemerkenswerth durch das eigenthümliche Verhältniß des Krystallwassers.

Im krystallisirten schwefelsauren Kadmiumoxyd fand Stromeyer<sup>1)</sup> 25,52 Proc. Wasser, welche 4 Atomen entsprechen. Aus seiner Beschreibung der Krystalle, es seyen rechtwinklig vierseitige Prismen, denen des Zinkvitriols sehr ähnlich, läßt sich nicht entnehmen, ob dies ein wasserreicheres Hydrat war, als das später untersuchte, eben so wenig aus der Angabe, es efflorescire stark, denn damit kann das Verhalten seiner Auflösung gemeint seyn, obwohl sich auch annehmen läßt, Stromeyer habe damit die Eigenschaft des Salzes, an der Luft zu verwittern, angeben wollen.

Im Jahre 1852 untersuchte Weber<sup>2)</sup> in H. Rose's Laboratoriu den Wassergehalt eines schwefelsauren Kadmiumoxyds, welches scheinbar regelmässige sechsseitige Pyramiden mit abgestumpfter Endecke bildete und an der Luft nicht verwitterte. Es verlor bei 100° 17,87 Proc., und beim schwachen Glühen sodann nur noch 0,29 Proc., enthielt folglich im Ganzen nur 18,16 Proc. Wasser. Dies entspricht einer Verbindung von 2 Atomen Salz und 5 Atomen Wasser.

Drei Jahre später veröffentlichte ich<sup>3)</sup> bei Gelegenheit

1) Schweigg. Jöorn. Bd. XXII S. 362.

2) Pogg. Ann. Bd. LXXXV S. 304.

3) Ebend. Bd. XCIV S. 513.

der krystallographischen Untersuchung des Salzes zwei Wasserbestimmungen, welche 19,03 und 19,27 Proc. Wasser ergaben, so dafs ich 3 Atome Wasser annehmen zu dürfen glaubte.

Fast zu derselben Zeit fand C. v. Hauer<sup>1)</sup>, dafs das krystallisirte Salz bei 100° 11,8 Proc. verliert, im Ganzen überhaupt 18 bis 19 Proc. Wasser enthält; er betrachtete es als eine Verbindung von 3 Atomen Salz und 8 Atomen Wasser. Durch Mittheilung einer Probe des Salzes konnte ich mich überzeugen, dafs es hinsichtlich der Krystallform identisch mit dem von mir untersuchten war; aber das nämliche gilt auch in Betreff der von Weber untersuchten Krystalle.

Die hiernach für das krystallisirte Salz angenommenen Formeln bedingen folgende Wassergehalte:

$\text{Cd}\ddot{\text{S}} + 4\text{aq}$	$\text{Cd}\ddot{\text{S}} + 3\text{aq}$
$\text{Cd}\ddot{\text{S}} \quad 104$	$\text{Cd}\ddot{\text{S}} \quad 104$
$4\text{aq} \quad 36 = 25,71$	$3\text{aq} \quad 27 = 20,61$
<hr/> 140	<hr/> 131
$3\text{Cd}\ddot{\text{S}} + 8\text{aq}$	$2\text{Cd}\ddot{\text{S}} + 5\text{aq}$
$3\text{Cd}\ddot{\text{S}} \quad 312$	$2\text{Cd}\ddot{\text{S}} \quad 208$
$8\text{aq} \quad 72 = 18,75$	$5\text{aq} \quad 45 = 17,78$
<hr/> 384	<hr/> 253

Man sieht aus dieser Berechnung, dafs die eigenthümliche Formel Hauer's durch den von Weber und von mir gefundenen Wassergehalt wenigstens nicht widerlegt wird.

Dafs sie aber, so ungewöhnlich sie auch erscheint, dennoch die richtige ist, ergibt sich aus der Isomorphie des Salzes mit den beiden anderen.

Das schöne rosenrothe schwefelsaure Didymoxyd hat Marignac schon bei seiner früheren Untersuchung analysirt, und darin 3 Atome Wasser angenommen<sup>2)</sup>. Er fand es bemerkenswerth, dafs die Form des Salzes mit der des

1) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. Bd. XV S. 23.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI S. 306.

Cer-  
3 At  
Lanth  
Thats  
derho  
Wass  
acht  
Mittel  
und 8  
D

sich  
-17  
-17  
W  
schein  
ich h  
Berl  
krysta  
aus G  
eine  
eine  
Oxyd  
V  
den  
hitz;  
schwa  
lösung  
einen  
weisse  
1,  
sauren

1) M  
thai  
wol  
2) Jo

Cer- und Lanthansulfats übereinstimme, die doch ebenfalls 3 Atome Wasser enthalten, denn die Isomorphie der Cer-, Lanthan- und Didymverbindungen ist durch anderweitige Thatsachen constatirt<sup>1)</sup>. Wirklich gewann er durch wiederholte genaue Bestimmungen die Ueberzeugung, dafs der Wassergehalt des Didymsalzes etwas geringer sey<sup>2)</sup>; denn acht Versuche ergaben 20,04 bis 20,53 Proc. Wasser, im Mittel 20,2 Proc., so dafs er ein Hydrat, aus 3 Atomen Salz und 8 Atomen Wasser, anzunehmen gezwungen war.

Der Unterschied ergibt sich aus folgender Berechnung:

$\text{DiS} + 3\text{aq}$	$3 \text{DiS} + 8\text{aq}$
$\text{DiS} \quad 96$	$3 \text{DiS} \quad 288$
$3 \text{aq} \quad 27 = 21,95$	$8 \text{aq} \quad 72 = 20,00$
<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> 123	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/> 360

Was die schwefelsaure Yttererde endlich betrifft, so scheint der Wassergehalt niemals bestimmt worden zu seyn, ich habe wenigstens in den Arbeiten von Berzelius, Berlin u. A. nichts darüber finden können. Als ich die krystallographische Untersuchung dieses Salzes, welches ich aus Gadolinit darstellte, vornahm, sah ich mich veranlaßt, eine Analyse der Krystalle zu machen, freilich ohne auf eine Scheidung der nach Mosander darin enthaltenen Oxyde des Erbiums und Terbioms näher einzugehen.

Von den zerriebenen und lufttrocknen Krystallen wurden 2,299 Grm. über der Lampe längere Zeit gelinde erhitzt; sie hatten 0,521 verloren, und der Verlust stieg bei schwachem Glühen des Tiegels nur um 0,001. In der Auflösung des entwässerten Salzes gab oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,889 gelblich weisse Yttererde lieferte.

1,223 Grm. krystallisirten Salzes gaben 1,417 schwefelsauren Baryt = 0,4863 Schwefelsäure.

1) Marignac findet auch die zweigliedrigen Formen des Cer- und Lanthansulfats nicht übereinstimmend, jedoch glaube ich, dafs sie sich recht wohl auf einander zurückführen lassen.

2) Journ. f. pr. Chem. Bd. LIX S. 396.



Obwohl nun das Atomgewicht der Yttererde aus bekannten Gründen nicht genau ermittelt ist, so darf man doch dasjenige des Gemenges der drei Oxyde nach den Versuchen von Berzelius = 40 (500) annehmen; das krystallisirte Sulfat enthält dann, gleich den vorhergehenden Salzen, 3 Atome Salz gegen 8 Atome Wasser; denn es ist:

$\text{Y}\ddot{\text{S}} + 3\text{aq}$		$3\text{Y}\ddot{\text{S}} + 8\text{aq}$		Gefunden
$\ddot{\text{S}}$	40 = 37,39	$3\ddot{\text{S}}$	120 = 38,96	39,76
$\text{Y}$	40 = 37,39	$3\text{Y}$	120 = 38,96	38,66
$3\text{aq}$	27 = 25,22	$8\text{aq}$	72 = 23,08	22,70
	<u>107</u> <u>100</u>		<u>312</u> <u>100</u>	<u>101,12</u>

Es darf demnach als erwiesen angesehen werden, daß die krystallisirten Sulfate des Kadmiums, Didyms und Yttriums im Wassergehalte übereinstimmen und ein und dasselbe ungewöhnliche Verhältniß, 3 Atome Salz gegen 8 Atome Wasser, zeigen, wie es anderweitig bei solchen Salzen nicht bekannt ist.

Was nun die *Krystallform* dieser drei Verbindungen betrifft, so gehört dieselbe dem *zwei- und eingliedrigen* System an.

Das *schwefelsaure Kadmiumoxyd* ist von Kopp und von mir gemessen worden<sup>1)</sup>. Es erscheint in Combinationen eines *zwei- und eingliedrigen Octaëders*, tafelförmig durch das Vorherrschen der basischen Endfläche. Fig. 1 Taf. VII ist der klinodiagonale Durchschnitt.

$$\begin{aligned} o &= a : b : c & p &= a : b : \infty c & b &= b : \infty a : \infty c \\ o' &= a' : b : c & q &= b : 2c : \infty a & c &= c : \infty a : \infty b \\ r' &= a' : c : \infty b \end{aligned}$$

Das *schwefelsaure Didymoxyd*, von Marignac bestimmt, zeigt ähnliche jedoch viel flächenreichere Combinationen, in denen *zwei vollständige zwei- und eingliedrige Octaëder*, so wie *zwei hintere Augitpaare* beobachtet sind. Dagegen fehlen das *verticale Prisma* und das *Flächenpaar* aus der *Diagonalzone* der basischen Endfläche. Fig. 2 Taf. VII ist der klinodiagonale Durchschnitt.

1) S. mein Handb. d. kryst. Chem. S. 103.



$$\begin{aligned}
 o &= a : b : c & r &= a : c : \infty b & a &= a : \infty b : \infty c \\
 o' &= a' : b : c & r' &= a' : c : \infty b & c &= c : \infty a : \infty b \\
 \frac{1}{2}o &= \frac{1}{2}a : b : c \\
 \frac{1}{2}o' &= \frac{1}{2}a' : b : c \\
 \frac{1}{2}o'' &= \frac{1}{2}a' : b : c \\
 o_s &= a' : 3b : c
 \end{aligned}$$

Die Krystallform der *schwefelsauren Yttererde* ist bisher noch nicht bekannt gewesen. Nach meinen Beobachtungen sind die Combinationen ganz ähnlich denen des Didymsalzes, nämlich dasselbe Hauptoctaëder. Fig. 3 Taf. VII ist der klinodiagonale Durchschnitt.

$$\begin{aligned}
 o &= a : b : c & r &= a : c : \infty b & a &= a : \infty b : \infty c \\
 o' &= a' : b : c & r' &= a' : c : \infty b & c &= c : \infty a : \infty b \\
 \frac{1}{2}o' &= \frac{1}{2}a' : b : c
 \end{aligned}$$

Ich füge hier die gemessenen und berechneten Winkel bei:

	Berechnet.	Beobachtet.
$\left. \begin{matrix} A \\ B \\ C \\ D \end{matrix} \right\} o, o'$	$\begin{matrix} A = 53^\circ 18' \\ B = \\ C = 145^\circ 19' \\ D = 125 \quad 5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} *77^\circ 12' \\ \\ \\ \end{matrix}$
$a : c$		$*118 \quad 12$
$r : c$		$*156 \quad 12$
$r : a$	$142 \quad 0$	$142 \quad 0$
$r' : c$	$140 \quad 4$	
$r' : a$	$101 \quad 44$	$102 \quad 10$
$r : r'$	$116 \quad 16$	$116 \quad 5$
$o : a$	$119 \quad 27$	$119 \quad 30$
$o : c$	$124 \quad 48$	$125 \quad 10$
$o : r$	$128 \quad 36$	$128 \quad 35$
$o' : a$	$95 \quad 14$	$95 \quad 0$
$o' : c$	$110 \quad 7$	$110 \quad 13$
$\frac{1}{2}o' : \frac{1}{2}o'$	$68 \quad 18$	$68 \quad 53$
$\frac{1}{2}o' : a$	$112 \quad 45$	$112 \quad 37$
$\frac{1}{2}o' : c$	$100 \quad 7$	$99 \quad 44$
$\frac{1}{2}o' : o'$	$162 \quad 29$	
$\frac{1}{2}o' : o$	$127 \quad 48$	$127 \quad 45$

Nach diesen Messungen ist das Axenverhältniß  $a : b : c$  und der Winkel der schiefen Axen  $a$  und  $c$

beim Kadmiumsalz = 0,7992 : 1 : 0,6900 62° 2'

» Didymsalz = 2,9686 : 1 : 2,0065 61 52

» Yttriumsalz = 3,1041 : 1 : 2,0346 61 48

Mithin verhalten sich die Axen  $a$  beim Kadmiumsalz und den beiden anderen = 1 : 4, die Axen  $c$  = 1 : 3, und die Isomorphie dieser Salze unterliegt keinem Zweifel.

#### IV. Ueber das iodsäure Natron-Chlornatrium; von C. Rammelsberg.

Vor mehr als zwanzig Jahren lenkte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein neues Doppelsalz aus iodsäurem Natron und Chlornatrium <sup>1)</sup>. Ich hatte es theils in der Mutterlauge des aus Chloriod und kohlensäurem Natron bereiteten iodsäuren Natrons theils bei der Darstellung von basisch überiodsäurem Natron beide Male neben vielem Chlornatrium erhalten und seine Krystalle durch Auslesen vom Kochsalz getrennt. Die Krystallform dieser durch Wasser zersetzbaren Verbindung wurde damals nicht genauer bestimmt, aber zwei Analysen führten zu dem Schluss, daß das Salz aus 1 At. iodsäurem Natron, 2 At. Chlornatrium und 12 At. Wasser bestehe.

Vor Kurzem machte ich die Bemerkung, daß dasselbe oder ein ihm ähnliches Salz sich aus Kochsalz haltiger Auflösung von iodsäurem Natron in reichlicher Menge und in sehr schönen großen und flächenreichen Krystallen ausscheidet, und daß es auch direct aus beiden Salzen, wenn ein Ueberschuß von Chlornatrium vorhanden ist, sich darstellen läßt.

1) Pogg. Ann. Bd. XLIV S. 551.

Die *Krystallform* gehört dem *eingliedrigen System* an. Die vollständigsten Combinationen bestehen aus einem eingliedrigen Octaëder  $o$  mit seinen vollständigen Deductionsflächen, nämlich denen des Hexaëds, welche die Ecken, und denen des Dodecaëds, welche die Kanten abstumpfen. Hierzu tritt das zweifach stumpfere Octaëder, jedoch nur durch die vordere linke Fläche  $\frac{o_i}{2}$  repräsentirt, welche also in die Seitenkantenzone des Hauptoctaëders, zugleich aber mit zwei verschiedenen Dodecaëdsflächen ( $q_i$  und  $r$ ) in eine Zone fällt. Endlich findet sich noch die linke hintere Einzelfläche des Octaëders  $\frac{1}{2}a:b:c$  ( $n$ ), deren Lage durch die Zonen  $a, o, q, o_{ii}$  und  $p, r$ , fest bestimmt ist. Eine Projection dieser Combination auf die Hexaëdsfläche  $c$  (Axenebene  $ab$ ) giebt Fig. 4 Taf. VII; eine solche auf die Hexaëdsfläche  $b$  (Axenebene  $ac$ ) Fig. 5 und eine auf die Hexaëdsfläche  $a$  (Axenebene  $bc$ ), den Krystall von vorn gesehen, Fig. 6.

Die Bezeichnung der vorkommenden Flächen ist demnach folgende:

$$\begin{array}{lll}
 o = a : b : c & p = a : b : \infty c & a = a : \infty b : \infty c \\
 o_i = a : b' : c & p_i = a : b' : \infty c & b = b : \infty a : \infty c \\
 o_{ii} = a' : b : c & q = b : c : \infty a & c = c : \infty a : \infty b \\
 o_{iii} = a' : b' : c & q_i = b' : c : \infty a & \\
 \frac{o_i}{2} = a : b' : \frac{1}{2}c & r = a : c : \infty b & \\
 n = \frac{1}{2}a' : b' : c & r_i = a' : c : \infty b &
 \end{array}$$

Zur Berechnung dienen die fünf mit einem \* bezeichneten Winkel. Aus ihnen ergibt sich das Verhältniß der drei schiefen Axen

$$a : b : c = 1,1309 : 1 : 1,0436.$$

Bezeichnet an einem eingliedrigen Krystall

A die Neigung der Axenebenen oder der Hexaëdsflächen

$$B \quad ab : ac \quad b : c$$

$$C \quad ab : bc \quad a : c$$

$$D \quad ac : bc \quad a : b$$

und zwar letzterer an der vorderen rechten Ecke, so wie ferner

$\alpha$  die Neigung der Axen  $b : c$   
 $\beta$  „ „ „ „ „  $a : c$   
 $\gamma$  „ „ „ „ „  $a : b$ ,  
 sämtlich in dem vorderen rechten Octanten des Axenkreuzes, so sind diese Größen für den vorliegenden Fall:

$$A = 104^{\circ} 0' \quad \alpha = 102^{\circ} 57'$$

$$B = 100 \quad 36 \quad \beta = 99 \quad 9$$

$$C = \begin{bmatrix} 97 & 16 \\ 10 & 10 \end{bmatrix} \quad \gamma = \begin{bmatrix} 94 & 56 \\ 10 & 10 \end{bmatrix}$$

**Die wichtigsten Winkel sind:**

	Berechnet.	Beobachtet.
$\alpha : \alpha'$	= 110° 6'	
$\alpha'' : \alpha'''$	= 99 23	
$\alpha'' : \alpha'$	= 121 44	
$\alpha' : \alpha'''$	= 118 28	
$\alpha : \alpha'''$	= 111 51	
$\alpha' : \alpha''$	= 104 12	
$a : b$	=	*97° 16'
$b : c$	=	*104 0
$a : c$	=	*100 36
$p : p$ an $a$	= 82 11	82 18
„ $b$	= 97 49	97 42
$p : a$	= 135 14	135 12
$p : a$	= 126 57	126 54
$p : b$	= 142 2	142 4
$p : b$	= 135 47	135 46
$p : c$	= 106 36	106 37
$p : c$	= 86 14	86 5
$q : q$ an $c$	= 88 2	
„ $b$	= 91 58	91 42
$q : c$	=	*141 15
$q : c$	= 126 47	126 45
$q : b$	= 142 45	142 42
$q : b$	= 129 13	129 18
$q : a$	= 101 19	101 25
$q : a$	= 92 25	92 30
$r : r$ an $c$	= 96 6	
„ $a$	= 83 54	

	Berechnet.	Beobachtet.
$r : c$	$= 142^{\circ} 44'$	$142^{\circ} 43'$
$r' : c$	$= 133 \ 15$	$133 \ 15$
$r : a$	$=$	$*137 \ 52$
$r_1 : a$	$= 126 \ 2$	$126 \ 15$
$r : b$	$= 104 \ 4$	$104 \ 10$
$r_1 : b$	$= 95 \ 54$	
$o : a$	$= 127 \ 46$	
$b$	$= 134 \ 24$	
$c$	$= 135 \ 26$	$135 \ 40$
$p$	$= 151 \ 10$	$151 \ 18$
$q$	$= 153 \ 33$	$153 \ 25$
$r$	$= 149 \ 40$	$149 \ 40$
$o_1 : a$	$= 127 \ 22$	$127 \ 20$
$b_1$	$= 115 \ 30$	
$c$	$= 124 \ 33$	$124 \ 35$
$p_1$	$= 140 \ 41$	$140 \ 35$
$q_1$	$= 145 \ 3$	$145 \ 0$
$r$	$= 140 \ 26$	
$o_2 : a$	$= 110 \ 30$	
$b$	$= 133 \ 49$	
$c$	$= 130 \ 15$	$130 \ 42$
$p_1$	$= 143 \ 31$	$143 \ 30$
$q$	$= 148 \ 11$	
$r_1$	$= 142 \ 5$	$141 \ 45$
$o_3 : a$	$= 124 \ 10$	$124 \ 40$
$b_1$	$= 126 \ 48$	
$c$	$= 112 \ 43$	$112 \ 25$
$p$	$= 140 \ 41$	$140 \ 44$
$q_1$	$= 143 \ 25$	$143 \ 22$
$r_1$	$= 137 \ 18$	
$\frac{o'}{2} : a$	$= 119 \ 38$	$119^{\circ}$ ungefähr
$b_1$	$= 100 \ 55$	
$c$	$= 146 \ 14$	$146 \ 0$
$o_1$	$= 158 \ 19$	$158 \ 40$
$p_1$	$= 120 \ 0$	

	Berechnet.	Beobachtet.
$n : a$	$= 144^{\circ} 28'$	$= 144^{\circ} 40'$
$b$	$= 118^{\circ} 17'$	
$c$	$= 101^{\circ} 12'$	
$q$	$= 123^{\circ} 7'$	$= 113^{\circ} 25'$
$o_{\text{III}}$	$= 159^{\circ} 42'$	$= 160^{\circ} 7'$

Obwohl unter den Krystallen viele ziemlich symmetrisch gebildet, nur durch das Vorherrschen der Endfläche tafelförmig sind, so kommen doch auch häufig unsymmetrische vor, und zwar sowohl solche, bei denen die Zone  $p, c, o_{\text{III}}$  die herrschende ist, so daß es Prismen von  $106^{\circ} 36'$  sind, deren scharfe Kanten (durch  $o_{\text{III}}$ ) schief abgestumpft erscheinen, und wobei die übrigen Flächen in der Endigung mehr oder minder vollständig auftreten, wie Fig. 7 Taf. VII oder es sind prismatische Formen durch Vorherrschen der Zone  $p', c$  mit Winkeln von  $93^{\circ} 46'$  und  $86^{\circ} 14'$ , von denen jener durch  $o_{\text{II}}$  abgestumpft, dieser aber durch  $o_{\text{I}}$  und  $\frac{o_{\text{I}}}{2}$  zuge-  
schärft erscheint, wie in Fig. 8 Taf. VII.

Neben den einfachen Krystallen beobachtet man häufig *Zwillinge*, insbesondere in dem Fall, wenn die Zone der Flächen  $p$  und  $c$  die Prismenform der Krystalle bedingt. Zwillingfläche ist die Hexaëdrfläche  $c$ ; von ihr aus liegen die gleichnamigen Flächen beider Individuen symmetrisch nach rechts und links, so daß an diesen oft sehr in die Länge gezogenen Prismen die  $p$  und  $o_{\text{III}}$  einspringende Winkel bilden, solche überdiess in der Endigung durch die  $o_{\text{I}}$ ,  $q$ , und  $r$  entstehen. S. den Durchschnitt Fig. 9 Taf. VII. Dabei sind beide Individuen meist dünn tafelförmig durch die Ausdehnung der Fläche  $c$ .

An diesen Zwillingen ist:

	Berechnet.	Beobachtet.
$p : p$	$= 146^{\circ} 48'$	$= 146^{\circ} 46'$
$o_{\text{III}} : o_{\text{III}}$	$= 134^{\circ} 34'$	
$o_{\text{I}} : o_{\text{I}}$	$= 110^{\circ} 54'$	
$o_{\text{II}} : o_{\text{II}}$	$= 99^{\circ} 30'$	

	Berechnet.	Beobachtet.
$r : r =$	$74^{\circ} 32'$	
$r_1 : r_1 =$	$93 \quad 30$	
$q : q =$	$77 \quad 30$	$77^{\circ} 20'$
$q_1 : q_1 =$	$106 \quad 26$	
$b : b =$	$152 \quad 0$	
$a_1 : a_1 =$	$158 \quad 48$	$158 \quad 25$

Die Krystalle sind zum Theil vollkommen durchsichtig, glasglänzend, und nur die Octaëderflächen und die Endfläche geben weniger gute Spiegelbilder.

Sie werden in Wasser sogleich undurchsichtig, indem von einem Punkte aus eine Zersetzung beginnt, und feinsidenglänzende Nadeln des schwerer löslichen iodsauren Natrons ( $\text{NaJ} + 2\text{aq}$ ) sich abscheiden. Durch Erhitzen löst sich dasselbe auf, aber man erhält beim Abkühlen oder Verdunsten viel iodsaures Natron, Chlornatrium und nur wenig des ursprünglichen Salzes.

In der Wärme verlieren sie viel Wasser, schmelzen dann, entwickeln Sauerstoff und Ioddämpfe und hinterlassen einen zerfließlichen alkalischen Rückstand.

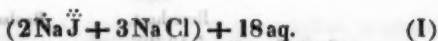
1) Durch Abdampfen mit Schwefelsäure usw. ergab sich als Mittel von mehren Versuchen der Gehalt an Natron = 20,98 Proc.

2) Durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd wurde Chlorsilber und iodsaures Silberoxyd erhalten. Diese lieferten, geschmolzen und dann im Chlorstrom behandelt, Chlorsilber, woraus die relativen Mengen von Chlor und Iod berechnet wurden.

Gefunden

	1.	2.	3.
Natrium	15,57		
Chlor	14,27	14,41	
Iod	34,90	34,39	

Hieruach enthält das Salz 2 At. Iod gegen 3 At. Chlor, oder ist eine Verbindung von 2 At. iodsaurem Natron, 3 At. Chlornatrium und 18 At. Wasser,

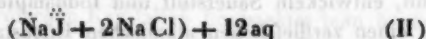


5 Na = 115	= 15,67	=	3 Na = 69	} = 23,92
3 Cl = 106,5	= 14,52		3 Cl = 106,5	
2 J = 254	= 34,63		2 Na = 62	} = 53,98
12 O = 96	= 13,08		2 J = 334	
18 aq = 162	= 22,10		18 aq = 162	22,10
733,5	100		733,5	100.

Das früher analysirte Salz hatte aber, wenn man die damals berechneten Resultate corrigirt, in zwei Versuchen, zu denen das Material auf die oben angedeutete verschiedene Art erhalten war, gegeben:

	a.	b.
Natrium	16,38	15,93
Chlor	16,44	15,23
Iod	30,45	32,66
Wasser	25,05	23,48

während die Formel



erfordert:

3 Na = 69	= 16,31	=	2 NaCl = 27,67
2 Cl = 71	= 16,80		Na J = 46,81
J = 127	= 30,02		12 aq = 25,52
6 O = 48	= 11,35		100
12 aq = 108	= 25,52		
423	100		

Ohne läugnen zu wollen, dass die in *a* untersuchte Probe diese Zusammensetzung gehabt habe, sieht man doch, dass *b* dem jetzt analysirten nahe kommt, dass die Differenzen im Natriumgehalt nach beiden Formeln sehr gering, die in Chlor und Iod zwar größer sind, die analytische Methode zur Bestimmung beider aber nur bei größter Aufmerksamkeit zuverlässige Zahlen giebt. Ich habe deshalb



in einigen anderweitigen Versuchen eine Bestätigung der Formel I zu erlangen gesucht.

Der Gehalt des Salzes an Iodsaure muß

nach I. 45,53 Proc.

„ II. 39,48 „

betragen. Durch Fällung mit Chlorbaryum und Trocknen des iodsauren Baryts bei  $180^{\circ}$  wurden 42,8 Proc. Iodsaure erhalten, was mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Barytsalzes als entscheidend für die Formel I angesehen werden darf.

Die Gesamtmenge an Sauerstoff und Wasser ist

nach I. 35,18 Proc.

„ II. 36,87 „

Aber selbst als das Salz unter einer Decke von kohlensaurem Natron erhitzt wurde, war ein Iodgeruch bemerklich, so daß auf diesem Wege keine Bestimmung jener beiden Bestandtheile möglich ist.

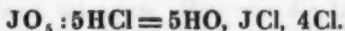
Das aus dem Salze durch salpetersaures Silberoxyd gefällte Gemenge von Chlorsilber und iodsaurem Silberoxyd muß beim Schmelzen

nach I. 9,63 Proc.

„ II. 8,42 „

Sauerstoff verlieren. Das Mittel zweier Versuche, 9,45 Proc., spricht ebenfalls für Formel I.

Iodsaures Natron, mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, entwickelt Chlor und giebt eine gelbe Chloriod enthaltende Flüssigkeit. Nach Bunsen <sup>1)</sup> setzt 1 At. Iodsaure 4 At. Chlor in Freiheit,



100 Th. wasserfreies iodsaures Natron enthalten 64,14 Iod, müssen also bei der volumetrischen Probe 256,56 Th. Iod geben. Zwei Versuche lieferten 256,5 und 266 Th., entsprechend 64,12 und 66,5 Proc. Iod im Salze. Doch ist die Methode deswegen keiner großen Schärfe in diesem Fall

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXVI, 285.

fähig, weil die gelbe Flüssigkeit nach einiger Zeit anfängt, von neuem etwas Chlor zu entwickeln.

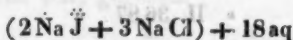
Als das Doppelsalz mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit gekocht und das Chlor in eine Iodkaliumlösung geleitet wurde, trat dieselbe Erscheinung ein. Der vierte Theil des ausgeschiedenen Iods betrug

38,9 — 36,8 — 35,2 Proc. des Salzes.

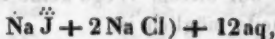
Nun ist der Iodgehalt nach

Formel I = 34,63, nach II = 30,02 Proc.

Wenn auch nicht genau, sind doch auch diese Versuche nur geeignet, für das krystallographisch bestimmte Doppelsalz die Zusammensetzung



zu bestätigen, und es würde weiteren Erfahrungen vorbehalten bleiben, auch die Existenz der Verbindung



für welche wenigstens die eine meiner älteren Analysen sehr wohl spricht, von neuem darzuthun. Will man sie einer Beimischung von Chlornatrium zuschreiben, so hätte dasselbe 7,4 Proc. ausmachen müssen.

Am  
aus a  
sproch  
Gipfel  
möglich  
Ich  
eines  
sten  
sie m  
rung,  
erschi  
Na  
Vord  
den,  
Alp 2  
D  
sticke  
Sonne  
alp.  
auf R  
dals  
Aben  
hütte  
um 1  
5153  
U  
günst  
gens  
18. f  
Pog

## V. Vermischte Mittheilungen;

von R. Th. Simmler.

### I. Versuch einer Erklärung der eigenthümlichen Beleuchtung bei Sonnenfinsternissen.

Am 17. Juli 1860 Mittags machte ich mich von Glarus aus auf den Weg nach Klönthal, um am 18. das vielbesprochene Ereigniß der Sonnenfinsterniß auf dem höchsten Gipfel des Hinterglärnisch (Ruchen, 9713 Schw. Fufs), wo möglich zu beobachten.

Ich wählte diese hohe Station am östlichen Endpunkte eines fast eine Stunde langen und  $\frac{1}{4}$  St. breiten nach Westen sich erstreckenden blendend weissen Gletschers, weil sie mir zur Beobachtung der Helligkeits- und Farbenänderung, sowie des Wechsels der Temperatur nicht ungeeignet erschien.

Nachdem ich den mir empfohlenen Führer, Christian Vordermann aus Glarus, in den Schlattbergen aufgefunden, traten wir die Reise nach dem Rossmattthale und der Alp Zeinen unverweilt an.

Die Hitze längs den Kalkwänden des Wiggis war erstickend: 22,8° C. im Schatten, 30° C. in freier Luft im Sonnenschein, und 37,5° in dem kurzen Grase der Schlattalp. Schon um 4 Uhr folgte ein leichter Gewitterregen, auf Rossmattalp aber geriethen wir in ein heftiges Gewitter, das uns bis auf die Haut durchnäßte und den ganzen Abend anhielt, so das wir erst 8 Uhr 10 M. in der Sennhütte auf Zeinen anlangten. Hier war die Lufttemperatur um halb 10 Uhr Abends immer noch 13 $\frac{3}{4}$ ° C., obschon 5153 Fufs über Meer.

Uebernacht fiel noch starker Regen und liefs keinen günstigen Tag erwarten. Dessenungeachtet hellte sich Morgens 4 Uhr der nördliche Himmel auf, und wir verliessen am 18. früh 5 Uhr die Hütte, um uns über Bächialp nach dem

Glärnischgletscher zu begeben. Temperatur der Luft  $12,5^{\circ}$  C., Zeinenbach  $4,5^{\circ}$  C.

Man sagt, das häufige Erscheinen der »Salamandra atra« am frühen Morgen auf den Alpen prophezeie Gewitterregen für den Abend; diese Sage hat sich nur zu sehr erwahrt. Um Mittag tobte im Thale ein furchtbares Gewitter, das alle Rufen löste und dessen Vorposten schon um 2 Uhr 20 Min. auf der Höhe des Feuerberges erschienen. Abends 5 Uhr wurden wir dann auch auf Rossmatt gründlich gewaschen. Ich erwähne dieses interessanten Umstandes, da Hr. Prof. Heer vor 28 Jahren auf derselben Tour ganz die gleiche Erfahrung machte<sup>1)</sup>.

Da mit steigendem Tage das Wetter immer mehr sich aufhellte, so liefs ich mich durch die gedachten Propheten nicht warnen; wir schritten vorwärts und erreichten die Lucke zwischen dem *Feuerberg* und den *Altessätzen* um 9 Uhr 30 Min. Hier sieht man zum ersten Mal in's Klönthal hinunter. In einer Viertelstunde ist man bei der »letzten Weid,« steigt dann binab auf das schöne Eismeer und nunmehr fast in gerader Richtung der Spitze zu. 11 Uhr 40 Min. stand ich auf dem höchsten Gipfel neben dem Steinmannli und zwar im herrlichsten Sonnenschein. In der That ein seltener und erhabener Standpunkt. Ueber sich den klar blauen Himmel; zu Füfsen nordwärts, in scheinbar endloser Tiefe, sein treues Spiegelbild im stillen grün umsäumten Klönthaler See; südwärts unter sich aber den blendenden Erstrom mit der Todtenstille der Hochregionen. Hier wollte ich den Beginn der Finsternifs, der 2 Uhr 20 Min. ca. eintreten mußte, abwarten. Allein die schweren Wolkenmassen, welche den Tödi und Kärpf umlagerten und sich bald darauf in's Thal senkten und daselbst in einem furchtbaren Gewitter sich entluden, überzeugten uns schon um 1 Uhr, dafs unseres Bleibens auf dieser Höhe nicht seyn könne. Im Uebrigen war es uns sehr behaglich, denn die Temperatur der Luft betrug  $22^{\circ}$  C. im Schatten und  $25\frac{1}{4}^{\circ}$  C. auf dem nackten Kalkstein (Seewerkalk) an

1) Vergleiche Gemälde des Kt. Glarus. 1846. S. 180 u. 613.

der Sonne. Bei der Verification der Nullpunkte der Thermometer, die ich hier bei guter Gelegenheit vornahm, stand das erste auf  $+0,5$  das zweite auf  $+0,75^{\circ}$ , welche Correction bei den obigen Temperaturangaben schon angebracht ist.

Um 1 Uhr traten wir den Rückweg an. Kaum hatten wir die Alterssätze hinter uns, 2 Uhr 20 Min., als uns schon grofse ergiebige Regentropfen überraschten; die Sonne war verdeckt und die Beobachtung der Immersion des Mondes in die Sonnenscheibe unmöglich. Doch zerrissen die Wolken dann und wann und durch das blaue Fenster strahlte die schon merklich abgeschwächte Sonne herein.

Es war 2 Uhr 50 Min., als ich zuerst durch das Fernrohr mit Blendgläsern die Bedeckung beobachten konnte, sie war bereits schon 3 bis 4 zöllig. Wir befanden uns bei den »weissen Steinen,« einigen isolirten überhängenden Felsen, unterhalb der Gletschermoräne, woselbst wir Proviant zurückgelassen hatten und nun Schutz gegen den Regen suchten. Die Thermometer zeigten hier, dem Sonnenschein ausgesetzt,  $18^{\circ}$  C., also  $4^{\circ}$  niedriger als auf dem Gipfel des Glärnisch, der um etwa 3500 Fufs höher liegt. Wegen der früher schon eingetretenen Bedeckung durch die Wolken und des fallenden Regens erlauben indess diese Daten keinen maafsgebenden Schluss. Die Beleuchtung war etwas trübe, und zeigte einstweilen nichts Auffallendes. Da sich der Himmel nicht klären wollte, so brachen wir 3 Uhr 10 Min. nach der Alp Werben auf. Die Thermometer waren innerhalb dieser 20 Minuten noch um  $1^{\circ}$  R. gefallen, zeigten also  $16\frac{3}{4}^{\circ}$  C.

Unser Weg führte über sehr steile Wiesenhalden längs der imposanten Cascaden des Firnbaches. Auf einmal zerrifs der Wolkenschleier auf's Neue und jetzt war ich überrascht durch die magische Beleuchtung, die über die Alp ausgegossen war und das ganze Rofsmatththal erfüllte. Die Vegetation hatte nicht mehr das frische Grün an sich, es war vielmehr eine eigenthümliche braungelbe Farbennüance,

welche die Matten wie mit einem Schleier überzog. In diesem Momente sah ich nochmals mit dem abgeblendeten Fernrohr nach der Sonne; sie erschien nun mehr als eine schmale Sichel, die Hörner nach Nord-Westen gekehrt. Die Verfinsterung mochte für meinen Standpunkt im Maximum stehen, d. h. etwa 9,5 Zoll betragen. Meine Uhr zeigte 3 Uhr 21 Min.

Alle Schriftsteller, welche die Erscheinungen bei einer totalen oder mehr als  $\frac{3}{4}$  partialen Sonnenfinsternis beschrieben, stimmen darin überein, daß die Beleuchtung einen überraschenden, fremdartigen, wahrhaft magischen (fast alle bedienen sich dieses Ausdrucks) Effect mache. Herr College Theobald, der die totale Sonnenfinsternis von 1842 zu Montpellier beobachtet hatte, erklärte in einer Sitzung der naturforschenden Gesellschaft den Farbenton ebenfalls als einen braungelben.

In dem Referat über die Resultate der Beobachtung der letzten totalen Sonnenfinsternis in Spanien von Dr. A. Drechsler, (Illustr. Zeitg. v. 8. Sept. 1860) liest man in Bezug auf die Beleuchtung Folgendes:

»Bald nachdem die Mondscheibe einen Theil der Sonnenscheibe bedeckte, veränderte sich die Farbe der Erderhellung. Es erhielt das Tageslicht erst einen »röthlichen,« dann einen blafgelben Schimmer. Die Gränzen des Horizontes wurden schon vorher wie durch Staubwolken gesehen, der Himmel erschien über dem Horizont bleifarben, in größerer Höhe schwarzblau. Als die totale Finsternis vollständig eingetreten war, erleuchtete ein ungewohntes Licht mit sehr schwachem Scheine die aller directen Sonnenstrahlen beraubte Gegend; man wußte nicht woher es kam und nirgends gewahrte man, daß es auch nur den allergeringsten Schatten warf. Blickte man aus dem magischen Dunkel in die weite Ferne, wo die directen Sonnenstrahlen die Landschaft erhellten, so erschien dieselbe wie von elektrischem Lichte erleuchtet. So vergingen in einer Beleuchtung, die zwischen Dämmerung und Nacht lag und in ihrem »röthlichen« Schimmer einen jedem Beobachter

fremden Charakter offenbarte, mehr als drei volle Minuten.

Hier entsteht nun die interessante Frage:

Woher dieses Fremdartige der Beleuchtung, woher diese braungelben oder röthlichen Farbentöne?

Ich kann nicht umhin, hier eine Idee zu äußern, zu der ich vor Kurzem während einiger optisch-chemischen Untersuchungen gekommen bin. Wäre es nicht möglich, daß diese zauberhafte Beleuchtung nichts anderes als ein *Fluorescenzphänomen* im Großen wäre, daß eben deswegen so fremdartig erscheint, weil wir es so selten zu sehen gewohnt sind?

Bekanntlich hat Brewster schon vor einer Reihe von Jahren entdeckt, daß eine Chlorophylllösung und grüne Pflanzentheile überhaupt mit prächtig blutrother Farbe fluoresciren; letztere erscheinen indess durch ein blaues Kobaltglas betrachtet, mehr dunkel-braunroth, ebenso hat die Chlorophylllösung je nach der Verdünnung mehr oder weniger einen Stich in's Gelbe.

Wenn also die grünen Pflanzentheile durch diese Fluorescenz sehr wohl die rothen, braunen und gelblichen Beleuchtungstöne bei Sonnenfinsternissen erklären, so wird man sich doch noch fragen müssen: Woher kommt bei einer totalen Sonnenfinsternis das zur Fluorescenz jedenfalls nothwendige bestrahlende Licht?

Diese Frage setzt uns keineswegs in Verlegenheit. Es ist ja gerade eine Eigenthümlichkeit fluorescirender Körper, das Auge nicht mehr afficirende Strahlen von hoher Brechbarkeit sichtbar zu machen. Diese selben Strahlen sind es aber auch, denen eine ganz besondere photo-chemische Wirkung zukommt, so daß sie auf iodirte Collodiumplatten noch empfindlich einwirken, während das bloße Auge sich in völliger Finsternis zu befinden glaubt. Es muß für den Laien sonderbar klingen, wenn er hört, daß die letzte totale Sonnenfinsternis in Spanien photographisch fixirt worden sey. Dennoch ist dem so und hat nach dem oben Bemerkten nichts Auffallendes an sich. Wie man liest,



haben Secchi und Foucault vollkommen gelungene Photographien der Corona sammt den Protuberanzen erhalten, ohne mehr denn 30 Sekunden Expositionszeit zu bedürfen. Das Licht der Protuberanzen soll sogar momentan gewirkt haben.

Somit ist der Beweis geleistet, daß es selbst bei einer totalen Sonnenfinsternis, an Strahlen, geeignet die Erscheinung der Fluorescenz zu erzeugen, nicht mangelt und wir können die Frage nach dem Ursprung und Wesen der Corona ganz unberücksichtigt lassen.

Nun kann man sich auf experimentellem Wege überzeugen, daß, je mehr man die fremden Strahlen, die zur Fluorescenz nichts beitragen, eliminirt, die Erscheinung um so reiner und brillanter hervortritt. An einer Chlorophylllösung bemerkt man die rothe Fluorescenz im vollen Sonnenlichte kaum; sehr schön dagegen, wenn wir ein Strahlenbündel mittelst einer Linse auf einen schmalen Lichtkegel zusammendrängen, den wir in die Flüssigkeit hinein dirigiren — oder indem wir selbige mit einem blauen Kobaltglase, welches nur chemische Strahlen (Blau, Violett und Ultraviolett, sowie etwas äußerstes Roth) durchgehen läßt, beschatten<sup>1)</sup>. Daß übrigens die Vegetation jeden Sonnentag fluoresciren muß, und wir diese Fluorescenz lediglich wegen der Uebermacht der anderweitigen Strahlen nicht bemerken, läßt sich aus der Thatsache entnehmen, daß eine Chlorophylllösung oder grüne Blätter, selbst im vollen Sonnenschein, prächtig rubinroth oder braunroth erscheinen, wenn man sie durch ein blaues Kobaltglas betrachtet. Ohne dieses Glas würden die fluorescirenden, sammt den durchgelassenen und reflectirten Strahlen vereint in unser Auge gelangen und wir würden wegen des größeren Reizes, den die grünen Strahlen auf der Retina verursachen, die Lösung nur grün sehen.

Was wir nun in unsern Cabinetten mit Diaphragmen, Linsen oder Kobaltgläsern bewerkstelligen, das leistet uns

1) Auch in der Beleuchtung einer Geißler'schen Entladungsröhre habe ich sie wahrgenommen.

bei ein  
zwischen  
abblen  
das un  
Raum  
nen d  
aussch

D  
die V  
Koba  
schen  
mit j  
struir

L  
Papi  
es di  
zu n  
dami  
sond

Ber  
wir  
Asp  
glüc  
dur  
ebe

ebe  
1,5  
refl  
we

da  
ge  
nie



bei einer Sonnenfinsternis der Mond. Und indem seine Dazwischenkunft, die grellen Strahlen, die das Auge überreizen, abblendet, gelangen wir zur Erkenntnis eines neuen Lichtes, das umgewandelt, und widerstrahlt von der grünen Erde den Raum erfüllt mit jenen zauberhaften Farbentönen, mit denen die Dichter das Reich Oberon's und Titania's so gerne ausschmücken.

## II. Ein Erythrophytoskop.

Durch die unter I auseinandergesetzte Idee dazu geführt, die Vegetation öfters und zu allen Tagesstunden mit blauen Kobaltgläsern zu betrachten, veranlasste mich der überraschende und wirklich brillante Anblick, eine Art Operngucker, mit je zwei bis drei blauen Gläsern für jedes Auge, zu construiren.

Die Fassung bestand aus Carton, der mit mattschwarzem Papier überzogen war. Nicht ohne wesentlichen Nutzen ist es die Ocularöffnungen elliptisch, das Auge ganz bedeckend, zu machen, etwa so wie die Mundstücke bei Spirometern, damit in das Auge durchaus kein seitliches Licht eindringe, sondern alles die Objectivgläser durchlaufen habe.

Als ich letzten Sommer meinen Freund, Prof. Wild in Bern, auf die genannte Erscheinung aufmerksam machte und wir eine Reihe anders gefärbter Gläser in Bezug auf den Aspect der Vegetation probirten, fand derselbe eine sehr glückliche Combination, bestehend aus einem 1,5<sup>mm</sup> dicken, durch die ganze Masse gefärbten Kobaltglase und einem eben so dicken und durchweg gefärbten sattgelben Glase.

Durch diese beiden Gläser sah man die Vegetation schon eben so roth wie durch drei Kobaltüberfanggläser (jedes 1,5<sup>mm</sup> dick) und dies hatte den Vortheil, daß von zerstreut reflectirtem Sonnenlichte kein Violett durchgelassen wurde, welches sonst das Roth häufig trübte.

In der That zeigte mir die physikalische Spectralanalyse, daß das gelbe Glas alles Licht vom äußersten Roth bis gerade zur Linie G durchließ; für den Fall nämlich, daß nicht das blendende Sonnenbild im Spectrum erschien; in

diesem Falle aber sah ich die Doppellinie *H* mit bloßem Auge noch sehr scharf und selbst nahe bis zu *L*.

Das blaue Kobaltglas, welches übrigens beim Erythrophytoskop immer die wesentliche Rolle spielt, liefs einen Streifen äußerstes Roth, von etwas ultra *A* bis hart vor *B*, kein Orange und Gelb, einen schmalen Streif Gelbgrün bis dicht vor *E*, ferner alle grünen Töne zwischen *b* und *F* und endlich alle blauen und violetten etwa bis zu *L* hindurch.

Die combinirten Gläser mußten somit ein Absorptionsspectrum sehen lassen, wie Fig. 10 Taf. VII zeigt. Und in der That sah es genau so aus. Daraus erklärt sich nun, daß man, mit dem Erythrophytoskop in die freie Natur blickend, alle Wiesen und Wälder dunkelroth (Nüance des Türkischroth) sieht.

Dieses Roth habe ich immer am schönsten in den Morgenstunden gleich nach Aufgang der Sonne gefunden, es zeigt sich dann wie selbstleuchtend. Auch ist es immer vortheilhafter im Schatten zu stehen und nach beleuchteten Objecten zu schauen. Das directe Sonnenlicht ist indess keineswegs nothwendig um das Roth der Wiesen zu sehen. Man sieht es auch bei ziemlich bedecktem Himmel.

Wer im Frühjahr, etwa in den Monaten März, April und Mai, nach einem Kunstgarten blickt, in dem die Rabatten, die Buchsumzäunungen etc. in neues Grün sich kleiden, der wird erstaunt seyn über das herrlich leuchtende Rubinroth, das die dunkeln Erdbeete umkränzt. Auch die neuen Zweige, Blätter und Blattknospen der Gebüschse zeigen sich in diesem Roth.

Die Wälder der Nadelhölzer, mit Ausnahme der Lärchen, sind mehr dunkelroth (*rubidus*) und haben nicht das Leuchtende wie das Laub.

Alle orangenfarbigen, gelben und braunen Blüthen (*Calendula*, *Erysimum Perowskianum*, *Caltha*, *Ranunculus*, *Cheiranthus Cheiri*, *Tagetes*, *Calliopsis* etc. etc.) haben eine gewisse Nüance des Blutrothen oder Scharlachrothen angenommen. Die verschiedenen gelben Wiesenranunkeln sehen

ebenso  
daß au  
bekann  
Gänse  
etc.) a  
roth,  
gentlich  
schend  
Betrach  
majus  
throph  
Ich  
durch  
dieselb  
weiden  
Wiese  
Ue  
der *H*  
Der A  
mit N  
klare  
Reiser  
Färbu  
zont  
sehen  
Er  
nicht  
das S  
Papier  
Auge  
Serpe  
von  
mehr  
Umge  
Märje  
aber  
und

ebenso aus wie das Blutströpfchen (*Adonis aestivalis*), nur daß auch die Antheren roth sind, während sie bei diesem bekanntlich schwarz erscheinen. Allerliebste sehen sich die Gänseblümchen (*Bellis*, auch *Bellidiastrum*, *Chrysanthemum* etc.) an. Die gelben Scheibenblümchen sind alle scharlachroth, während die weißen Randblümchen weiß, d. h. eigentlich hellblau sich darbieten. Nichts gewährt einen täuschenderen Anblick von einer blutenden Wunde, als die Betrachtung eines gebrochenen Stengels von *Chelidonium majus* und dessen orangegelben Milchsaftes durch das Erythrophytoskop.

Ich habe diese Gläsercombination auf meinen Touren durch die Alpen stets bei mir geführt und in jeder Höhe dieselbe Beobachtung machen können. Das Roth der Alpenweiden ist aber etwas matter als dasjenige der saftigen Wiesen der Thäler.

Ueberraschend ist es nun zu sehen, wie gleichzeitig der Himmel überall in einem reinem Cyanblau sich zeigt. Der Apparat eliminirt das weiße diffuse Licht unserer stets mit Nebelbläschen geschwängerten Luft und man hat das klare tiefe Blau, das an dem Himmel Südtaliens von allen Reisenden so sehr gepriesen wird. Die Tiefe der blauen Färbung nimmt übrigens in starker Progression vom Horizont nach dem Zenith hin, auch durch das Erythroskop gesehen, zu. Im Zenith erscheint der Himmel fast schwarz.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß alles Grün, das nicht vegetabilischer, sondern mineralischer Natur ist, z. B. das Schweinfurtergrün der Jalousien und mancher gefärbten Papiere, unverändert, höchstens etwas bläulich nancirt zum Auge gelangt. In Bündten, Glarus, Wallis sah ich die Serpentine und grünen Verrucane deutlich grün; den See von Davos, von Sils und Silvaplana herrlich blaugrün mehr ins Blaue, ebenso die kleinen Gletscherseen in der Umgebung des Pis Languard, des Körpfstock, sowie den Märjelsee am Aletschgletscher. Entschieden blau erschien aber das Wasser des auch sonst herrlich blauen Genfersees und das Eis und Wasser in den unergründlichen Schrün-

den auf der Kuppe des Tödi und dem Bifertengletscher im Kanton Glarus.

Es bietet somit das Erythroskop ein Mittel dar, die Farbstoffe auf grünen Tüchern, auf Leder etc. sofort nach ihrer vegetabilischen oder mineralischen Natur zu unterscheiden. In der That habe ich die Probe an zahlreichen Zeugen, an den Seidenbändern der Damen und an vielen andern Dingen gemacht und immer bewährt gefunden.

Das blendend weisse Licht der Firne, sowie auch der weissen Wolken erschien, wenn es sehr intensiv war, im allgemeinen weiss, sonst hatte es immer einen Stich ins Violette.

Die vergoldeten Wolken bei unter- und aufgehender Sonne werden im Erythroskop wie begreiflich glänzend carminroth. Desgleichen alles was roth ist, es müßte denn gerade homogenes Roth von der Brechbarkeit zwischen B und C seyn, welches gar nicht gesehen werden kann. Solch homogenes Roth ist sehr selten in der Natur, und dennoch ist mir ein Fall bekannt geworden, auf den ich später zurückkommen werde.

Alle gelben Metalle und Legirungen: Gold, Messing, Bronze; alle gelben Farbstoffe ohne Ausnahme, auch die mineralischen z. B. chromsaures Kali, Chromgelb, Curcuma, Quercitron etc. etc. erscheinen in verschiedenen Abstufungen eines oft sehr leuchtenden Roth; am allerwenigsten der Schwefel, der eigentlich fleischfarben erscheint. Das Schwefelgelb enthält übrigens viel Orange.

Die braunen Farben der Hölzer, Tabacke, Thierhaare, auch die menschliche Haut, erhalten im Erythroskop einen tief carmoisinrothen Schein.

Ultramarin wird sozusagen unverändert in seiner königsblauen Farbe betrachtet.

Ich habe im Sommer 1861 auf saftigen Alpenwiesen mehrmals Gelegenheit gehabt, — bei sonst dicht bedecktem Himmel, als das diffuse Tageslicht schon zu schwach war, um die Vegetation durch die beiden Gläser überhaupt noch zu sehen, — die Pflanzendecke bei der momentanen Beob-

achtung  
solche  
Wen  
eines  
tes, k  
die el  
worde  
Ich  
Appar  
will,  
wissen  
ger B  
richtu  
Fa  
sich d  
dern  
Handl  
geschw  
und e  
Tages  
det m  
tionsse  
Zweck

### III.

Al  
Beleu  
nissen  
und a  
bestät  
Gegen  
unter  
De  
8. Au  
sowie  
haltgl

*achtung eines Blitzschlages zu beobachten.* Auch unter solchen Verhältnissen schien alles Grüne deutlich roth. Wenn nun aber das Licht eines Blitzstrahls, ähnlich dem eines Funkens des Poggendorff'schen Inductionsapparates, kein äußerstes Roth enthält, so ist somit dasselbe durch die elektrische Beleuchtung und das Chlorophyll erzeugt worden.

Ich bin überzeugt, daß der in Rede stehende einfache Apparat, den ich *Erythrophytoskop* oder kürzer, wenn man will, *Erythroskop*, genannt habe, wenn ihm auch keine wissenschaftliche Bedeutung zukommt, dennoch nicht weniger Beifall finden wird, als manche andere bekannte Vorrichtung für optische Unterhaltung.

Fast unnöthig ist es schliesslich zu sagen, daß wenn man sich die geeigneten Gläser (die eben nicht nur Roth, sondern zugleich auch Blau und Grün durchlassen) in einer Handlung aussuchen will, man am sichersten geht ein Stück geschwärzten Cartons mit einer kleinen runden Oeffnung und ein Prisma mitzunehmen und sofort, gegen das helle Tageslicht gewendet, die Spectralanalyse zu machen. Findet man welche, durch die man die beschriebenen Absorptionsspectren wahrnimmt, so wird ihre Combination den Zweck nie verfehlen.

### III. Einiges über die Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen beim Blattgrün.

Als ich einmal die Idee gefaßt hatte, die eigenthümliche Beleuchtung bei totalen oder nahezu totalen Sonnenfinsternissen sey der Fluorescenz der Vegetation zuzuschreiben, und als das *Erythrophytoskop* diese Idee so auffallend zu bestätigen schien, konnte ich nicht unterlassen, über diesen Gegenstand weiter nachzudenken und einige Experimentaluntersuchungen vorzunehmen.

Da ich in einigen Büchern z. B. Eisenlohr's Physik 8. Aufl. S. 268 gelesen hatte, daß grüne Blätter und gelbe sowie braune Blüten in der blauen Beleuchtung eines Kobaltglases roth *fluoresciren*, so nahm auch ich anfangs

schlechtbin an, das Roth der durch das Erythroscop betrachteten Vegetation sey Fluorescenzroth, um so mehr, weil es in der That fast von derselben Nüance war wie der Fluorescenzkegel in einer mit einer Linse beleuchteten Chlorophylllösung.

In Anbetracht aber, daß die Kobaltgläser ja auch äußerstes Roth von der Brechbarkeit *A* und *a* durchlassen, schien es mir doch nicht unwichtig zu untersuchen, wie sich denn eigentlich eine Chlorophylllösung und grüne Pflanzenblätter in Bezug auf die Absorption und Reflexion der Spectralfarben verhalten würden.

Ließen grüne Blätter, gelbe Petalen, oder Lösungen von Chlorophyll und Xanthophyll rothes Licht von der niedrigsten Brechbarkeit durchgehen, so wäre das erythroscopische Roth der Vegetation kein ausschließliches Fluorescenzroth; es hätte z. Th. dieselbe Ursache wie das Roth der durch Kobaltgläser betrachteten mineralischen gelben Pigmente, d. h. es wäre eine Absorptionsfarbe — wie Helmholtz sehr richtig definirt — durch Subtraction gewisser prismatischer Farben aus dem weißen Lichte entstanden.

Ich schritt zunächst zu einer kleinen Voruntersuchung über die Absorption gefärbter Gläser und Flüssigkeiten, die ich hier nicht in *extenso* wiedergebe, um so weniger als solche Untersuchungen schon vielfach anderwärts unternommen worden sind.

Unter Nr. II dieser vermischten Mittheilungen habe ich das Absorptionsspectrum eines 1,5<sup>mm</sup> dicken durchgängig gefärbten Kobaltglases beschrieben. Da nun diese Absorption offenbar mit dem Kobaltgehalte des Glases in directem Zusammenhang steht, es aber nicht wohl thunlich ist, sich denselben für jedes Glas quantitativ zu bestimmen: so mache ich bloß die Mittheilung, daß wenn einmal die Absorption durch Vervielfachung derselben Gläser soweit gediehen ist, daß der isolirte grüne Streif bei *E* auch zum Erlöschen kommt, die Absorption von da an durch weitere Vervielfachung der Gläser in außerordentlich langsamer Progression zuhimmt.

Zwei meiner Kobaltgläser genügten um das isolirte Grün

bei *E* zu eliminiren und das übrige beträchtlich zu reduciren. Mit drei Gläsern hatte man fast alles erreicht, was selbst mit zehn Gläsern erreichbar war, d. h. alles Licht war reducirt auf das Roth zwischen *A* und *a* und das Blau und Violett zwischen *F* und *H*. Dieses gilt alles für diffuses Sonnenlicht bei heiterm Himmel; wurde aber der Spiegel des Heliostaten so gestellt, daß das Sonnenbild im Spectrum sich so bemerklich machte, dann hatten alle farbigen Strahlen mehr penetrirende Kraft und durchsetzten selbst Medien, die man sonst für ziemlich homogen blau, gelb oder roth gehalten hatte.

Eine tiefblaue Lösung von Kupferoxydammoniak in einem Glaströgen, dessen Wände 2,5<sup>m</sup> von einander entfernt waren, zeigte im diffusen Sonnenlicht und mit Hilfe eines Flintglasprismas oder des Mousson'schen Spectroskops alles Blau von *F* an und das Violett, letzteres sehr hell, so daß ich mit bloßem Auge noch die Linien *L* und *M* deutlich erkannte. Wenn aber das Sonnenbild im Spectrum auftrat, in welchem Falle alle Farben bekanntlich fast weiß werden, so konnte man auch noch Grün, Gelb und selbst viel Roth erkennen. Betrachtete man die Sonne durch die Lösung und ein lichtrothes Ueberfangglas, so erschien sie immer noch blau. Alles Licht erlosch aber, wenn man vor die Kupferlösung ein tief rothes Kupferoxydulglas nahm.

Ein lichtrothes Ueberfangglas zeigte im diffusen Sonnenlicht nur alle rothen und orangen Töne, selbst wenig gelb; das intensive Sonnenlicht aber ging mit allen Farben durch, so daß das Spectrum der Kupferoxydammoniaklösung in seiner ganzen Ausdehnung erkennbar war.

Hält man ein grünes Blatt (ich benutzte welche von *Ficus elastica* und *Gladiolus*) vor die lichtgebende Spalte, so erscheint diese natürlich grün; das Spectrum dieses Lichtes zeigt aber einen Absorptionsstreif, etwa den Raum im Rothen zwischen *B* und *C* einnehmend; das äußerste Roth war sichtbar bis zu *B*, ebenso Gelb und alle Töne in Grün und Blau, aber das Violett war von *G* ab gänzlich verschwunden.



*Außerstes Roth geht also durch die grünen Blätter, während Orangeroth und Violett absorbirt werden.*

Solches fand im gelben Sonnenlichte statt. Wenn aber die allgemeine Tageshelligkeit abnimmt und gar kein directes Sonnenlicht, sondern diffuses Himmelslicht das Blatt durchsetzt, dann wird die penetrirende Kraft des äußersten Roth zu schwach; es kann den Widerstand, den ihm die Chlorophyllmoleculé entgegensetzen, nicht mehr überwinden, bleibt daher auf irgend einem Punkte seines Weges zurück und wird nicht mehr gesehen.

Das Spectrum des Lichtes, das durch ein *Ficus*- oder *Gladiolus*blatt gegangen war, sah daher am 8. Dec. Abends 4 Uhr so, wie Fig. 11 Taf. VII zeigt, aus, d. h. es war auf einem Streif Orange und Grün mit Gelb in der Mitte, alle continuirlich verbunden, reducirt. Ganz junge dünne gelbgrüne Blätter ließen etwas mehr Orange und Grün sehen, selbst noch die ersten Anfänge von Blau.

Diese letzteren Versuche mit den grünen Blättern waren noch nicht so recht entscheidend, ob selbe äußerstes Roth durchlassen; denn möglicher Weise konnte ja durch die blauen und violetten Strahlen Fluorescenz von der Farbe des äußersten Roth erregt worden seyn.

Um daher die Hauptfrage in Hinsicht der Erscheinungen beim Erythrophytoskop zu entscheiden, wurde folgendermaßen vorgegangen:

Durch eine enge Spalte wurde mit dem Heliostaten möglichst intensives Sonnenlicht auf ein Prisma von Flintglas (Quarzapparate standen mir leider nicht zu Gebote, zudem ist das Sonnenlicht im Monat December nicht gerade sehr günstig) geworfen. Das Spectrum wurde in einiger Entfernung mit einem schwarzen Schirm, der eine etwas erweiterte Spalte besaß, aufgefangen und die einzelnen Farbentöne vom Ultraroth aus successiv nach Violett hervortretend, durchgelassen. Diese ziemlich homogenen Lichter wurden auf das schwertförmige Blatt von *Gladiolus*, dessen Epidermis zum Theil abpräparirt war, projicirt und der Erfolg theils mit bloßem Auge, theils mit Zuhülfeziehung der



blauen und rothen Gläser, von denen ich oben sprach, oder des Erythroskops betrachtet.

Es zeigte sich, daß das äußerste Roth: *A* bis *a* und *B*, auf der Oberfläche des Blattes keinerlei Veränderung erleidet. Orange und Gelb schienen etwas geschwächt, die grünen Töne waren außerordentlich glänzend, auch Blau, Violett etwas matter, Ultra *H* dunkel. Der blaue Streif mit einem Kobaltglas betrachtet erschien grünlich, der violette violett. Mit einem rothen Glase betrachtet, erschien das Blau grünlich, das Violett aber schwach röthlich. Dieses Roth war also *Fluorescenzroth*. Dieselben Versuche wurden nun wiederholt, indem man das Blatt von der Hinterseite betrachtete, um das durchgegangene Licht zu prüfen.

Das äußerste Roth erschien recht schön und intensiv, namentlich wenn man es durch ein Kobalt- oder Kupferoxydulglas betrachtete. Dagegen erschien fast vollkommene Dunkelheit im Rothorange etwa zwischen *B* und *C*. Orange, Gelb, Grün, Blaugrün gingen durch, Blau und Violett erschienen gelbgrün, namentlich durch ein Kobaltglas; durch das rothe Glas aber entschieden *roth*, wenn auch nicht so intensiv wie das Ultraroth, so doch viel stärker als vorhin im reflectirten Lichte. Dieses Roth mußte daher ebenfalls *Fluorescenzroth* seyn; das leuchtende Grün war vielleicht ebenso durch Fluorescenz erregt.

Ein Versuch, die Intensität der Farben, bevor sie auf das Blatt fielen, durch eine Sammellinse zu steigern, hatte hinsichtlich der Fluorescenz keinen günstigen Erfolg, weil jene aus Crown Glas bestand. Zur Controle nahm ich nun auch einmal den Schirm weg und ließ das ganze Spectrum auf mein schwertförmiges Gladiolusblatt fallen, das ich im durchgelassenen Lichte betrachtete, wie oben. Durch das rothe Glas erschien nun das Spectrum an beiden Enden roth; mit dem Kobaltglas aber konnte ich im Violett und Blau nichts Rothens entdecken, vielmehr war alles dunkel und an der Stelle von Hellblau erschien Grün. Der Absorptionsstreif am rothen Ende hatte sich über das Gelb verbreitet und ein zweiter war im Grün erschienen.

Diese Versuche zeigen somit unzweifelhaft, daß das rothe Licht zwischen A und B grüne Blätter durchsetzen und von ihrer Oberfläche reflectirt werden kann. Das irregulär reflectirte Roth hat man wohl auch nur im Sinne der Absorption aufzufassen, d. h. das weiße Licht dringt bis in eine gewisse Tiefe der Chlorophyllschicht ein, kehrt in Folge innerer Reflexion um und tritt, an gewissen Strahlen ärmer, als grünes Mischlicht heraus, und schließlich, wenn es noch durch die Objectivgläser des Erythroskops gegangen ist, besteht es nur noch aus einer gewissen Summe rother Elementarstrahlen. Wir würden somit durch das Phyterythroskop selbst, wenn das Chlorophyll nicht die Fähigkeit hätte zu fluoresciren, die Vegetation roth sehen müssen.

Man kann nun immer noch die Frage aufwerfen: Sind bei diesem, durch gewöhnliche Absorption entstandenen, rothen Lichte nicht auch rothe Fluorescenzstrahlen?

Diese Frage entscheidet sich dadurch, daß man untersucht, ob irgend welche Strahlen des Spectrums im Stande sind, im Chlorophyll durch Fluorescenz rothe Strahlen von der Brechbarkeit zwischen A und B zu erzeugen, — denn nur diese durchdringen ja die Kobaltgläser.

Man sollte nun glauben, daß dies der Fall sey, denn man sieht ja den blutrothen Lichtkegel in einer Chlorophylllösung durch Kobaltgläser nur noch um so schöner roth.

Ebenso ist in dem sonst sehr lesenswerthen nur etwas kurz gehaltenen Schriftchen von Pisko, »Ueber die Fluorescenz des Lichtes, Wien 1861 S. 35,« zu finden: »Je nach dem fluorescirenden Stoffe betheiligen sich (an der Fluorescenz) auch tiefer tönende Farben (als Violett und Blau), z. B. bei dem Chlorophyll alle Strahlen bis Roth, selbst diese nicht ausgenommen. An einer andern Stelle heißt es: ein Sonnenspectrum auf ein Glaströgchen mit Chlorophylllösung geworfen, erscheint in seiner gewissen Ausdehnung roth, wenn auch in verschiedenen Tönen.« Diese selben Angaben habe ich übrigens zeither im Original, d. h. in der Uebersetzung der Stokes'schen Arbeit in diesen Annalen gelesen.

Off  
nau w  
alle Qu  
stiger  
Maxim  
lich, er  
gewisse  
kes' sc  
über d  
habe;

Au  
densell  
zogen  
lich ge  
gemach  
gehend  
Lichte  
braun  
in Ma  
phylll  
trögche  
gar ni  
man k  
auch  
fallend  
Farbe.  
schwer  
einige  
Schich  
ebenfa  
W  
in die  
der O  
des K  
Lucus  
wenn  
Pogg

Offen gestanden, mir ist es nicht gelungen dieses so genau wiederzusehen. Zwar gebe ich zu, ich operirte ohne alle Quarzapparate und im Monat December bei etwas dunstiger Atmosphäre; das Sonnenlicht mochte daher von dem Maximumgehalt an Fluorescenz erregenden Strahlen ziemlich entfernt seyn. Dessenungeachtet habe ich mich durch gewisse Gläsercombinationen von der Richtigkeit der Stokes'schen Angaben überzeugt. Indessen will ich referiren über das, was ich selbst unter obigen Umständen beobachtet habe.

Aus gewöhnlichen Wiesengrasblättern wurde, nachdem denselben durch Abkochen mit Wasser der Gerbstoff entzogen worden war (das hellbraune Decoct fluorescirte grünlich gelb), mit Alkohol und Aether ein Chlorophyllauszug gemacht. Derselbe erschien in dünnen Schichten im durchgehenden Lichte saftgrün oder moosgrün; im reflectirten Lichte auf schwarzem Tuch als Hintergrund aber dunkel braunroth, etwa so wie das Pigment der *Dracena Draco* in Masse erscheint. Diese ätherisch-alkoholische Chlorophylllösung war nun so concentrirt, daß sie in den Glaströgchen von 2,5<sup>cm</sup> Weite im durchfallenden Lichte schon gar nicht mehr grün, sondern tief rubinroth erschien. Ja man konnte die bloße Sonnenscheibe dadurch betrachten, auch sie erschien tief rubinroth. Selbst im trübsten auffallenden Tageslichte bemerkte man deutlich die braunrothe Farbe. Das Grün verrieth sich in der That nur beim Umschwenken in ganz dünnen Schichten. Wir haben also hier einige Analogie zu der Lackmustinktur, die in dünnen Schichten blau, in dicken im durchfallenden Lichte aber ebenfalls roth erscheint.

Wie zu erwarten stand, war der Lichtkegel einer Linse in dieser Chlorophylllösung intensiv blutroth, aber nur an der Oberfläche; aus dem Innern heraus konnte das Licht des Kegels bei rechtwinkliger Betrachtung gar nicht dringen. *Lucus a non lucendo!* Rubinroth (d. h. transparent) war er, wenn man ihn in diametraler Richtung betrachtete. Verdünn-

tere Lösungen zeigen sonst in diesem Falle den Lichtkegel immer grün, und erst in einem Winkel von etwa  $20^\circ$ , von der Opposition an, beginnt er sich röthlich zu zeigen. Am tiefsten und undurchsichtigsten erscheint er, wenn man ihn von oben rechtwinklig betrachtet.

Durch Kobaltgläser oder das Erythroskop betrachtet, wird die ganze Lösung auf einmal hellroth, wie transparent; aber der Lichtkegel hebt sich sehr leuchtend roth aus dem Roth hervor.

Es handelte sich nun darum, zu untersuchen, ob dieses Roth der Chlorophylllösung lediglich durch Fluorescenz hervorgerufen sey.

a. Untersuchung der Chlorophylllösung nach der Methode der Absorbentien.

Von allen gefärbten Gläsern, die mir zu Gebote standen (hauptsächlich wurden immer die oben genannten benutzt), waren nur die *grünen* der Erzeugung des blutrothen Lichtkegels ungünstig; für die übrigen, d. h. die rothen, orangefarbigen gelben, blauen und violetten fand ich das von Stokes und Pisko Angegebene bestätigt.

Die grünen Gläser, soweit ich eine Varietätensammlung derselben prüfen konnte, hatten alle das Gemeinsame, im diffusen Sonnenlichte für die Strahlen von A bis C undurchsichtig zu seyn; in verschiedenem Grade trübe waren sie für die orangen und gelben Strahlen. Für Violett waren sie ebenfalls dunkel. Das Blau ging in der Regel in dem Grade besser durch, als sie weniger Orange oder Gelb durchliefsen.

Wenn nun diese grünen Gläser als Objectiv absorbens dienten, so wurde das Roth des Lichtkegels sehr gedämpft; derselbe erschien eigentlich braun, d. h. gelbgrün mit etwas Roth. Dienten rothe oder blaue Gläser als Oculare, so erschien der braune Lichtkegel roth, durch grüne Gläser leuchtend grün und durch Kupferoxydammoniaklösung war er kaum, mit unbestimmter Farbe, sichtbar. Wurde der auf die Vorderfläche des Glases projecirte braungrüne Fleck mit einem Flintglasprisma betrachtet, so erhielt man ein Spec-

trum,  
und ein  
Streif  
Orange  
Da  
ob das  
Ein  
tration  
austrat  
Object  
wande  
nen (  
durch  
dern  
fläche  
die sie  
purpur  
zu ver  
länglic  
grün,  
zum S  
des C  
und D  
purpu  
thes;  
und D  
rother  
dafs  
und I  
dafs  
und  
b. v  
nig I  
Licht  
phyll  
Quan

trum, bestehend aus einem schmalen Streif Carmorsinroth und einem breiteren Gelbgrün; beide trennte ein dunkler Streif von der Breite des rothen, weil eben Gelb und Orange fehlten.

Das rothe Licht konnte also hier Fluorescenzlicht seyn; ob das Grüne auch, scheint mir noch unentschieden.

Eine Kupferoxydammoniaklösung von solcher Concentration, daß, als selbst das Bild der Sonne im Spectroskop auftrat, kein rothes Licht zu bemerken war, wurde nun als Objectiv absorbens angewandt. Der blaue Lichtkegel verwandelte sich in der Chlorophylllösung in einen purpurnen (wegen Mischung des Roth mit Violett), war aber nicht durch die ganze Flüssigkeitsschicht hin zu verfolgen, sondern er erlosch bald nach seinem Eintritt. Auf der Vorderfläche des Tröghens erblickte man eigentlich zwei Kreise, die sich durchschnitten, einen blauvioletten und einen purpurnen. Ersterer war der regulären Reflexion am Glase zu verdanken. Mit dem Prisma betrachtet, erschienen zwei längliche Ovale, das äußerste carminroth, das zweite gelbgrün, beide durch einen schmalen schwarzen Streif getrennt, zum Schluß blau und violett wegen des reflectirten Lichts des Glases.

Durch ein blaues oder durch ein grünes Glas war das purpurne Licht nicht sichtbar, wohl dagegen durch ein rothes; aber dann nicht mehr purpurn sondern carminroth.

Dieser Versuch beweist: daß blaues und violettes Licht rothes und gelbgrünes Fluorescenzlicht induciren können, daß aber das Roth nicht dem äußersten Roth zwischen A und B angehört, welches durch Kobaltglas geht, sondern daß es zu den Strahlen von der Wellenlänge zwischen B und C gerechnet werden muß.

b. Untersuchung der Chlorophylllösung nach der Spectralmethode.

Ich beabsichtigte jetzt zu untersuchen, welche einfachen Lichter überhaupt fähig seyen, Fluorescenz in der Chlorophylllösung zu induciren. Da ich indessen über Quarzlinsen, Quarzprismen, Quarztröge nicht verfügen konnte und diese

zu so subtilen Versuchen fast unentbehrlich sind, so lege ich auf die von mir gewonnenen Resultate keinen besonders hohen Werth, halte aber deren Mittheilung doch nicht für ganz zwecklos.

Als ich das Trögchen mit der Chlorophylllösung vor die Spalte am Heliotropenapparat brachte und Sonnenlicht auf dieselbe fallen liefs, erschien die Spalte rubinroth gefärbt. Das war nichts Neues. Die prismatische Analyse zeigte aber zu meiner Verwunderung, dafs dieses Licht vollkommen homogenes äufserstes Roth war von der Brechbarkeit *A* bis *B*, denn durch das Erythroskop konnte es gesehen werden; vollkommen finster wurde es aber, wenn man noch ein Trögchen mit Kupferoxydammoniak vorstellte.

Eine Chlorophylllösung von solcher Concentration (ich werde mich später bemühen den Chlorophyllgehalt zu ermitteln) als Schicht von 2,5<sup>cm</sup> Dicke genommen, ist somit eins der seltenen Mittel, durch Absorption vollkommen homogenes Roth zu erzeugen.

Einen Theil der Chlorophylllösung verdünnte ich durch Aetheralkohol so lange bis die Spalte unter gleichen Umständen satt grün gesehen wurde.

Betrachtete man auch dieses Licht durch ein Prisma, so sah man wieder das äufserste Roth etwa von *A* bis *B*, dann zwischen *B* und *C* einen Absorptionsstreif, nun einen schmalen Streif Orangeroth, jetzt wieder einen breiteren Absorptionsstreif bis zu *D*, von da an gelbes und grünes Licht bis zu *E* hin, hierauf einen Absorptionsstreif über den Linien *b* und endlich ein schmales Stück Blaugrün bei *F*. Die blauen und violetten Töne waren ausgelöscht (Fig. 12 Taf. VII).

Diese Absorptionsspectren sind alle nur nach dem Augenschein gezeichnet. Man sieht indefs, dieses Spectrum nähert sich schon der Absorption der grünen Blätter im hellen Sonnenlicht.

Um nun zur Hauptsache zu kommen, erzeugte ich ein möglichst intensives und reines Sonnenspectrum mit Hilfe eines Flintprismas. Genau wie früher wurden einzelne Farben mit einem Schirm, in dem sich eine Spalte befand, isolirt

zuerst  
liefs i  
(Es w  
Da  
es au  
wurde  
Trögl  
eigentl  
der F  
bis C  
der T  
vorhan  
gewiss  
schie  
eine  
Erst  
schwa  
ein K  
sehen  
lett w  
die p  
Prism  
und  
trennt  
an, w  
Zu  
verdü  
darauf  
Farbe  
rung  
Ultra  
Töne  
dahin  
dinge  
Gelb  
und  
ja d

zuerst roth, dann orange, gelb usw. Diese einfachen Lichter liefs ich auf das Trögchen mit Chlorophylllösung fallen. (Es war die concentrirtere Lösung.)

Das Roth von *A* bis *B* etwa setzte querdurch, so dafs es auf einen dahinter stehenden weissen Schirm gesehen wurde, wenn auch etwas geschwächt. Von oben in das Trögchen sehend, konnte ich aber zunächst der Glaswand eigentlich keine erhöhte Intensität oder eine Veränderung der Farbennüance wahrnehmen, dagegen vom Roth von *B* bis *C* und Orange wollte es mir scheinen, als sey hier in der That in der äufsersten Schicht ein leuchtenderes Roth vorhanden. Die ursprünglichen Strahlen setzten bis in eine gewisse Tiefe fort und erloschen dann. Bei Gelb und Grün schienen mir die Farben etwas lebhafter zu werden, aber eine Umwandlung in Roth konnte ich nicht constatiren. Erst im Blau begann längs der Glaswand eine schmale schwach leuchtende purpurrothe Linie aufzutreten, die durch ein Kobaltglas betrachtet grün, durch ein rothes Glas gesehen aber carminroth erschien. Im Violett und Ultraviolett war die Purpurlinie breiter und heller. Betrachtete ich die purpurne Linie von vorne oder von oben mit einem Prisma, so zerfiel sie in zwei gesonderte, eine carminrothe und eine gelbgrüne, beide durch einen dunklen Streif getrennt. Oft hing dem Grünen auch noch Blau und Violett an, was der Reflexion der Glaswand zuzuschreiben war.

Zur Controle nahm ich hierauf das Trögchen mit der verdünnten Chlorophylllösung und liefs das ganze Spectrum darauf fallen oder färbte es successive durch die einzelnen Farben. Aber auch hier begann eine deutliche Farbenänderung erst in Blau und zwar wieder purpurroth bis zum Ultravioletten. Die rothen, orangen, gelben und grünen Töne sah ich quer durch das Trögchen setzen und auf einem dahinter gestellten Schirm erscheinen; dabei zeigten sich allerdings die Stellen zwischen *B* und *C* und im Orange bis Gelb sehr geschwächt, ebenso an einer Stelle im Grünen; Blau und Violett erloschen schon gleich zu Anfang, sie inducirten ja das purpurne Fluorescenzlicht.



Soweit meine Versuche über die Fluorescenz und Absorption des Chlorophylls, die alle, ich wiederhole es, im Interesse der Wissenschaft im Monat December (1861) angestellt worden sind, wo also die Sonnenstrahlen wegen der schiefen Incidenz fast das Minimum ihrer Leuchtkraft besaßen.

### Folgerungen.

Meine Versuche, die eigentlich zu dem speciellen Zweck einer Erklärung der Erscheinungen im Erythroskop angestellt wurden, und die in ihren Resultaten wesentlich mit den Ergebnissen der Beobachtungen von Ångström<sup>1)</sup>, Harting<sup>2)</sup>, Stokes<sup>3)</sup> und Salm-Horstmar<sup>4)</sup> übereinstimmen und als Bestätigung derselben dienen können, erlauben nun folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Grünen Pflanzenblättern kommt die Fluorescenz ebenso gut zu wie der Chlorophylllösung; aber sie ist im Vergleich zu dieser sehr schwach. Die Ursache dieser schwächeren Fluorescenz ist offenbar einmal in der geringeren Menge influencirter Chlorophylltheilchen, und dann in den anderweitigen Körpern des Blattes, denen ebenfalls Fluorescenz zukommt, zu suchen.

2) Die Fluorescenzfarbe beim Blattgrün ist eine rothe und eine grüne; wobei im Auge unmittelbar wesentlich nur der Eindruck der ersten obwaltet.

3) Das rothe Fluorescenzlicht, welches durch die blauen und violetten Strahlen erregt wurde, gehört zu den Wellenlängen zwischen *B* und *C* und kann somit die Gläser des Erythroskops nicht durchdringen. Die übrigen Strahlen: grün, gelb und orange, namentlich die zwischen *B* und *C*, erregen rothes Licht von der Brechbarkeit *A* und *B*, welches somit im Erythroskop gesehen werden kann.

4) Defsungeachtet ist das erythroskopische Roth der

1) Pogg. Ann. 1854 Bd. 93 S. 475.

2) Ibid. 1855 Bd. 96 S. 543.

3) Ibid. 1854 4. Suppl. S. 217.

4) Ibid. 1855 Bd. 94 S. 267.

Vegeta  
Roth  
weiße  
Fluore  
Flüssig  
und C

5)

die in  
totaler

lich

Vege

barke

6

der

Porti

deute

theile

lich

L

werd

haben

gelb

Farb

10

seng

Met

Kr

rein

es

sun

lich

che

lös

sch

sie

1



Vegetation größtentheils diaphanes Roth und reflectirtes Roth (Durch Absorption der übrigen Strahlen aus dem weißen Licht entstanden.). Um nichts anderes als rothes Fluorescenzlicht zu sehen, müßte man nach Gläsern oder Flüssigkeiten suchen, die lediglich die Strahlen zwischen *B* und *C* durchlassen.

5) Da das Fluorescenzlicht gewöhnlich heller ist als die inducirende Farbe, so ist es erklärlich, daß bei einer totalen Sonnenfinsternis das durch die Dunkelheit empfindlich gewordene Auge die rothen Fluorescenzstrahlen der Vegetation bemerken kann; namentlich die von der Brechbarkeit zwischen *B* und *C*.

6) Der Umstand, daß das blutrothe Fluorescenzlicht der Chlorophylllösungen prismatisch in zwei geschiedene Portionen Roth und Grün zerfällt, scheint darauf hinzuweisen, daß das Chlorophyll aus zwei besonderen Bestandtheilen zusammengesetzt ist, von denen der eine hauptsächlich roth, der andere hauptsächlich grün fluorescirt.

Diese letzte Folgerung konnte unmittelbar controlirt werden, denn Frémy und in neuester Zeit Kromayer<sup>1)</sup> haben ja nachgewiesen, daß das Chlorophyll sich in einen gelben (Phylloxanthin) und in einen blauen (Phyllocyanin) Farbstoff zerlegen läßt.

Aus 375 Grm. grüner Blätter der verschiedenen Wiesengrasarten wurde möglichst reines Chlorophyll nach der Methode von Kromayer dargestellt, die eine Hälfte nach Kromayer, die andere nach Frémy gespalten.

Das in Flocken abgeschiedene, gallertartig werdende, rein gelbe Xanthophyll löste sich leicht in Aether, nachdem es mit Salzsäure gewaschen worden war, unter Hinterlassung schmutzig weißer Flocken. Die Lösung erschien ziemlich gesättigt rein gelb, und *fluorescirte intensiv roth*, schwächer, wenn das Licht erst durch eine Kupferoxydammoniaklösung gegangen war. Legte man etwas von der gelben schmutzigen Masse auf ein Porzellantäfelchen und beschattete sie mit einem Kobaltglase, so erschien sie purpurn mit ei-

1) Chem. Centralblatt 1861 S. 393.

nem Ueberwurf von Blauviolett, unter diesen Verhältnissen mit einem zweiten Kobaltglas oder dem Erythroskop betrachtet, aber herrlich leuchtend rubinroth (falls mit einer Linse concentrirtes Licht durch das blaue Objectivglas geworfen wurde).

Wenn die gelbe schmutzige Masse einige Tage in verschlossenen Gefäßen sich selbst überlassen bleibt, so löst sie sich wohl noch in wässriger Salzsäure, nicht mehr aber in Aether.

Als ich das Absorptionsspectrum der Xanthophylllösung mit dem Mousson'schen Spectroskop betrachtete, sah ich zwei charakteristische breite dunkle Streifen rechts und links von einer schmalen rothen Lichtlinie, in der die Linie *O* zu bemerken war. Das äußerste Roth ist von *B* ab sehr hell und läßt namentlich die sonst schwer erkennbare Linie *A* mit großer Schärfe beobachten. Ein matterer Absorptionsstreif fand sich noch im Gelbgrünen, nahe bei *E*. Zwischen *F* bricht das Spectrum ab.

Bei gegebener Concentration und Dicke der absorbirenden Schicht war der Anblick des Spectrums der in Fig. 13 Taf. VII verzeichnete.

Die wässrige salzsaure Lösung des zweiten Bestandtheils des Chlorophylls hatte eine tief blaugrüne Farbe, um so reiner blau, je dicker die absorbirende Schicht war. Offenbar enthielten die von mir benutzten winterlichen Blätter weit mehr Phylloxanthin als Phyllocyanin. Das Spectrum der Cyanophylllösung zeigte zwei außerordentlich breite Absorptionsstreifen, den ersten im Roth, Orange und Gelb, so daß in dessen Tönen nur noch das äußerste Roth zwischen *A* und *B* wahrgenommen wurde; den zweiten im Lichtgrün, etwa zwischen *E* und den nächst schärfern Doppel-  
linien jenseits *C*; Blaugrün und Blau gingen durch. Denkt man sich die beiden Spectren algebraisch summirt, so wird ein Spectrum resultiren, das wesentlich auf drei lichte Streifen reducirt ist, nämlich einen im äußersten Roth, einen im Gelbgrün und einen dritten im Blaugrün-Blau. Es ist

nicht  
ehe w  
Di  
grün,  
sche

Se  
komm

IV.

O  
hier  
Essig  
selöl,  
rem  
Magn

E  
Gallä  
schwa

V.

I  
heit  
theil  
C  
wor  
daß  
E  
wein

A  
leim  
Farb  
jetzt  
Färb  
hend  
Floc

nicht schwierig sich Chlorophylllösungen zu bereiten, welche wirklich diese drei hellen Streifen im Spectrum zeigen.

Die *Fluorescenz* der Cyanophylllösung erscheint *meergrün*, die Nuance wird wohl am besten durch das griechische Adjectivum *γλαυκος* bezeichnet.

Somit hat sich die Folgerung 6) bei der Controle vollkommen bestätigt.

#### IV. Fluorescenz einiger anderweitiger Flüssigkeiten.

Ohne Ansprüche auf Priorität zu machen registriere ich hier eine *graugrüne* Fluorescenz für *Schwefelkohlenstoff*, *Essigäther*, *Terpentinöl*, *Krummholzöl*, *Aceton*, *Glycerin*, *Fuselöl*, *Bittermandelöl*, concentrirte Lösungen von *essigsau-rem Ammoniak*, *essigsaurer Thonerde* und *salpetersaurer Magnesia*.

Einen *gelben* Lichtkegel sieht man in *Nitrobenzin* und *Galläpfeltinctur*; einen *grüngelben* in *Leberthran*, *Chlorschwefel* ( $S_2, Cl$ ) und *Lavendelöl*.

#### V. Gallussäure in Bündner Rothwein; Löslichkeit des Traubenfarbstoffes.

Da es mir öfter vorgekommen, daß ich Weine auf Echtheit in Farbe, Weingeistgehalt usw. zu prüfen hatte, so theile ich hier einige Erfahrungen mit.

*Gallussäure* ist bis jetzt in keinem Weine aufgefunden worden; Mulder hält es indess für sehr wahrscheinlich, daß sie darin vorkomme.

Es ist nicht schwer Gallussäure in den Bündner Rothweinen sehr deutlich nachzuweisen.

Aus 100 Ccm. Wein wurde die Gerbsäure mit Fischleim entfernt, dann das Filtrat mit Wasser verdünnt, bis die Farbe hell genug war, um eine Veränderung zu erkennen, jetzt Eisenchlorid zugesetzt. Es entstand eine grünbraune Färbung, die bei stärkerer Verdünnung, an der Luft stehend, allmählig violett wurde und schliesslich schwarzblaue Flocken fallen liefs. Bei der hiesigen Weinbereitungsme-

thode, nach welcher der junge Wein Wochen ja Monate lang auf den Trestern so zu sagen offen liegen bleibt, wäre es schwer zu begreifen, wie da nicht Gallussäure durch Zersetzung der Gerbsäure mit in den Wein kommen sollte.

Scheidet man aus Wein nach Mulder's Methode den blauen Traubenfarbstoff ab, was ich oft gethan habe, so findet man, daß dieses Traubenblau, welches in dünnen Schichten auf einem Uhrglase schön irisirt, wie in der Traube selbst, auch in den sogenannten Fruchtläthern (wenigstens in essigsaurem und buttersaurem Aethyloxyd) etwas, mit violetter fast rein blauen Farbe löslich ist und durch Verdunsten derselben wieder im ursprünglichen Zustande erhalten werden kann. Ammoniak macht es erst grün und zerstört es dann zu einer braunen Substanz.

#### VI. Analyse einiger Kalksteine.

Ausgeführt von Lorenz Steiner von Lavin und Alois Held von Zizers, Eleven an der Bündnerschen Kantonschule.

##### a) Kalkspath und Kalkstein vom Luziensteig.

Wenn man von den Festungswerken aus auf dem gedeckten Wege gegen die Blockhäuser ansteigt, so findet man auf breiten Klüften des hellgrauen, klingenden, für Jura angesprochenen Kalksteines, ausgedehnte Drusen von Kalkspathkrystallen. Diese bilden das zweifach stumpfere Rhomboëder mit in der Richtung der Gegenrhomboëderkante gestreiften, und etwas gekrümmten Flächen. Die Randecken sind normal abgestumpft bis zum gegenseitigen Durchschnitt, so daß die Hexagonalsäule sehr deutlich repräsentirt ist.

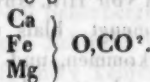
Die Analyse ergab:

	Kalkspath	Kalkstein
Kieselsäure	—	0,0690
Eisenoxyd	0,0060	0,0030
Kohlensauren Kalk	0,9837	0,8660
Phosphors. Magnesia	0,0051	0,0043

## Berechnung:

	Kalkspath — Proc.	Kalkstein 6,90 Proc.
Kieselsäure		
Kohlensaures Eisenoxydul	0,87	0,43
Kohlensaurer Kalk	98,37	86,60
Kohlensaure Magnesia	0,38	9,03
Summa	99,62	102,96

Der Kalkstein ist also etwas dolomitisch und mit Ausnahme der Kieselerde und der organischen Substanzen sind alle seine Bestandtheile auch in den reinen Kalkspath übergegangen, dessen mineralogische Formel in Rücksicht auf die isomorphe Vertretung geschrieben werden muß:



## b) Felsberger Dolomit und Lichtensteiner Ostreenkalk.

Analysirt von Aloia Held.

Der Dolomit stammt vom Felssturz, der schwarze mit Eisenoxydhydrat überzogene Lichtensteiner Kalk aus dem ehemaligen Gletschertobel gleich unter der höchsten Spitze des Calanda. *Ostrea macroptera* findet sich schaaarenweise darin. In demselben läßt sich auch *Phosphorsäure* in merklicher Menge nachweisen.

	Dolomit	Ostreenkalk
Unlösliches (Si O <sub>2</sub> , Thon)	1,65 Proc.	16,85 Proc.
Thonerde + Eisenoxyd	0,71	5,60
Kohlensaurer Kalk	55,87	58,32
Kohlensaure Magnesia	41,02	21,84
Summa	99,25	102,61

Wie man sieht, ist das Felsberger Gestein ein typischer Dolomit, dem die Formel (CaO + MgO), CO<sub>2</sub> zukommt. Der Lichtensteiner Kalk ist ein sehr unreiner thonigkiesliger, aber dolomitischer Kalkstein<sup>1)</sup>.

1) Ich habe mich nicht gescheut die beiden, einen etwas grossen Ueberschuß zeigenden, Analysen der Kalksteine mitzuthellen, weil dieser Fehler im Grunde den Geologen doch nicht verhindert, eine Einsicht in die wesentliche chemische Zusammensetzung dieser alpinen Gesteinsmassen zu bekommen.

# VI. Ueber die nähern Bestandtheile des Meteor- eisens; von Freiherrn v. Reichenbach.

## XX.

### Ueber das Schwefeleisen.

**W**elch weite Verbreitung der Schwefel in den Meteoriten hat, ist bekannt. In einigen wenigen kommt er deutlich *gediegen* vor, und zwar wurde diese zuerst im *Bishopville* als eine Seltenheit von Hrn. Shepard entdeckt. Man sieht ihn darin unvermengt, blafs und rein schwefelgelb in kleinen Nestern vorkommen, und ich habe dies in mehreren Exemplaren unzweideutig wahrgenommen. Einen dem ganz ähnlichen Fall habe ich letzten Sommer im brittischen Museum zu London beobachtet. Ein Exemplar vom *Petersburgh* von zwei Unzen Gewicht zeigt nahe unter der Rinde einen blafsgelben Körper eingeschlossen von der Gröfse des Querschnitts einer Speiseelinse. Er ist krystallinisch blättrig auf dem Bruche, rein schwefelgelb von Farbe, leicht zerreiblich unter der Messerspitze und zwischen den Zähnen knirschend mit der Eigenthümlichkeit des Schwefels; ich war nicht in der Lage, die Untersuchung weiter führen zu können, nahm aber die Ueberzeugung mit mir fort, dafs die schwefelgelbe Substanz in der That nichts anderes seyn könne, als Gediegenschwefel. Diese beiden Meteoriten zeichnen sich in der gemeinschaftlichen Beschaffenheit aus, dafs sie wenig Eisen enthalten, dafs wenige selbst aber zusammengedrängt in einzeln zerstreute gröfsere Gediegeneisenkörner. Eine solche ungewöhnliche Concentration des Eisens einerseits, neben einer ebenso ungewöhnlichen Concentration des Schwefels anderseits, wird schwerlich ganz zufällig seyn, wenn wir auch die Ursachen des Zusammenstreffens für jetzt noch wenig einzusehen vermögen.

In Form von *Schwefeleisen* ist der Schwefel nächst dem Eisen in den Meteoriten der verbreitetste aller Bestand-

theile  
welch  
neu  
vork  
von  
ster  
den  
Analy  
ches  
dem  
der  
Hand  
Meng  
fand  
keine  
keine  
Berg  
Miste  
das S  
aufme  
D  
Ersch  
findet  
Meteo

1)

2)

3)

Mi  
fig, ja  
mehr  
Sevier  
Schwe  
des Be  
fsen a  
in der

theile; es giebt vielleicht keinen einzigen Meteoriten, in welchem Schwefeleisen gänzlich fehlte. Wir haben genaue neuere Analysen vom *Stannern*, in welchen Schwefel nicht vorkommt. Und doch besitze ich verschiedene Exemplare von diesem mährischen Luftsteine, in welchem mehrere Nester von Schwefeleisen mit bloßem Auge sichtbar vorhanden sind. Diefs beweist jedoch nur, daß Bruchstücke der Analyse unterworfen wurden, in welchen zufällig ein solches Schwefeleisennest nicht vorhanden war, und benimmt dem Werthe einer solchen Analyse nichts, thut aber auf der andern Seite dar, daß auch diese, die in manchen Handstücken ganz frei davon zu seyn scheinen, sichtbare Mengen davon gleichwohl beherbergen. In ähnlicher Weise fand *Vauquelin* keinen Schwefel im *Barbotan*, *Howard* keinen im *Tabor*, *Dufrénoy* keinen im *Renard*, *Fischer* keinen im *Hauptmannsdorf*, *John* keinen im *Durango*, *Bergemann* weder im *Ocotitlan*, noch im *Cosby*, noch im *Misteca*; und doch sieht man in allen diesen Meteoriten das Schwefeleisen schon mit bloßen Augen, wenn man sie aufmerksam betrachtet.

Die Art wie es vorkommt, die Form seiner sichtlichern Erscheinung, ist von auffallender Verschiedenheit. Man findet es auf polirten, aber ungeätzten Schnittflächen der Meteoriten in folgenden drei Farbzuständen:

- 1) *Broncefarbig*, bald wie polirtes, bald wie mattes, ungeputztes Kanonenmetall;
- 2) *Weißgelb* mit einem Stich ins Graubraune;
- 3) *Weißlichgelb*, so hell und blafs, wie ich sonst keine andere Schwefeleisenverbindung jemals sah.

Mit der ersten, der *Broncefarbe*, sieht man es sehr häufig, ja bei weitem am zahlreichsten auftreten, und zwar in mehr als zollgroßen Stücken auf *Xiquipilco*, *Lenarto*, *Cosby*, *Sevier*, *Ashville*, *Caryfort*, *Ocotitlan*, *Caille*, *Seeläsgen*, *Schwetz*, *Claiborne*, *Rasgate*, *Bemdego*; in der Sammlung des Berliner Universitätsmuseums fand ich es in diesen Gröfsen auf *Grünberg*, *Union County*, *Chester* und *Tasevell*; in der Sammlung der Göttinger Universität bei Hrn. Wöh-



ler auf *Toluca* und auf *Mauerkirchen*, bei welch letzterem es sehr schön auf der Oberfläche sitzt; im brittischen Museum zu London auf einem Prachtstück von *Lockport* in reichlicher Entwicklung; auf *Arwa*, auf *Lenarto*, dem kleineren Gegenstücke von dem Meinigen und mit eben denselben großen kreisrunden Magnetkiesen ausgerüstet; endlich auf einer großen Platte von *Moorfresborn*; auf einem flachen *Arwa*, dem noch unverletzten Hauptfunde desselben, in meiner Sammlung, 75 Pfund schwer, habe ich davon ein Beispiel von 5 Zoll Länge und verhältnißmäßiger Breite; am reichlichsten fand ich es auf dem neuen zwei Centner schweren Eisenblock des Hrn. Tennant, nunmehr an Hrn. Shepard verkauft, den ich bei ersterem in London sah und der erst jüngst aus *Mexico* herübergebracht, noch ohne bekannten Fallort ist, aber auf seiner soeben entblösten Schnittfläche wohl zum Drittheile aus Schwefeleisen besteht. In kleineren Antheilen, ungefähr von 6 bis 3 Linien Durchmesser, sieht man es in meiner Sammlung auf *Hauptmannsdorf*, *Zacatecas*, *Tucuman*, *Carthago*, *Bohumiliz*, *Madoc*; dann im brittischen Museum auf *Chester*, *Jewellhill*, *Union-County* und *Siena*; zu Paris in der *Ecole des Mines* auf *Parma* und *Salles*; zu *Dampierre* in der Sammlung des Herzogs von *Luyne*s auf *Liponas*; im *Jardin des Plantes* auf *Benares*; in der Samml. des Hrn. Nevill zu *Woodberry* auf *Iowa* und *Union County*. In noch kleinerem Maassstabe von 3 bis 1 Linie fand ich das broncefarbige Schwefeleisen auf *Ellbogen*, *Istlahuaca*, *Durango*, *Lockport*, *Putnam*, *Löwenflus*s, *Seneca*, *Orangeflus*s, *Misteca*, *Ruff*, *Blackmountain*, *Burlington*, *Charlotte*, *Texas*, *Claiborne*, *Oldham*, endlich mitunter in fast mikroskopisch kleinen Punkten ist es über *Carthago* zerstreut; mit einem Worte, bei weitem in den meisten Eisenmeteoriten, vielleicht in allen kommt das broncefarbige Schwefeleisen mehr oder minder reichlich vor. Aber auch in der Pallasgruppe sieht man es in allen ihren Gliedern zum Vorschein kommen; selbst in dem zarten *Bitburg* gewahrte ich in der Samml. des Hrn. Nevill zu *Woodberry* drei deutliche braune Schwe-

feleis  
reichl  
*Kakoi*  
*Brem*  
und  
das  
nahez  
wo  
gelb  
es da  
es sch  
seine  
M  
Grau  
Eisen  
Indes  
ist d  
übera  
durch  
der E  
vier,  
sen,  
hochg  
Utre  
Uden,  
fühlen  
manch  
vor,  
solche  
sten  
etwa  
An di  
und  
Korn  
und S  
ter Sa  
doch



feleisenpünktchen. Endlich ist es in den Steinmeteoriten reichlich vorhanden, namentlich im *Barbotan*, *Ensisheim*, *Kakowa*, *Chantonmay*, *Mainz*, *Siena*, *Stannern*, *Nashville*, *Bremervörde*, *Zaborschiza*, *Madaras*, *Woldcottage*, *Blansko* und den meisten weitem. In zahlreichen Fällen sieht man das broncefarbige Schwefeleisen auf Bruch und Politur nahezu messinggelb auftreten; ja es giebt nicht wenige Fälle, wo es beim frischen Bruche der Steine auffallend weisgelb erscheint, z. B. in *Charsonville* u. a. m. Wenn man es dann aber mit Salpetersäure anätzt, so findet man, daß es schnell dunkel wird, Broncefärbung annimmt, und damit seine wahre Natur zeigt.

Mit der zweiten Farbe, der speisgelben mit Stich ins Graubraune, sieht man das Schwefeleisen weniger in den Eisenmeteoriten als vielmehr in den steinigen angethan. Indessen — und dies ist wohl im Auge zu behalten — ist die Abstufung von broncefarbig zu speisgelb nicht überall gut ausgesprochen und häufig gehen diese Farben durch alle Schattirungen so in einander über, daß man in der Entscheidung unsicher wird. So haben *Atacama*, *Solvier*, *Cosby*, *Louisiana*, *Cap* u. a. sehr helles Schwefeleisen, und viele Steinmeteoriten enthalten sie oftmals fast hochgelb, z. B. *Schia*, *Benares*, *Piney*, *Cabarras*, *Clavac*, *Utrecht*, *Petersburgh*, *Renard*, *Gent*, *Blansko*, *Futhepore*, *Uden*, *Forsyth*, *Milena* u. a. m. Man könnte sich versucht fühlen, dem Anblicke nach über diese Verschiedenheiten manchmal zweifelhaft zu werden. Es kommen aber Fälle vor, durch welche dies gründlich beseitigt wird. Einen solchen bietet unter den Steinmeteoriten am entschiedensten *Blansko* dar; ich hatte darin ein Eisenkorn gefunden, etwa hanfsamengroß, dessen ich schon öfters erwähnt habe. An diesem merkwürdigen Korne gewahrte ich Gelbes, schliiff und polirte es. Da bekam ich deutlich zu sehen, daß das Korn nicht einfach war, sondern scharf begränzt aus Eisen und Schwefeleisen bestand. Ich ätzte es nun mit verdünnter Salpetersäure an, und bekam, so klein der Körper war, doch starke Schraffirung nach zweierlei Richtung also Bal-

keneisen (*Kamacit*), und darauf körnige Absonderung; Glanz-eisen (*Lambril*) in der schönsten, weissen, glänzenden Entwicklung; ein Streifchen röthliches Bandeisen (*Tänit*), und ausserdem allem das Schwefeleisen in zweierlei Gestalt mit scharfer Begrenzung neben einander gelagert, nämlich solches, welches speisgelb dem Schwefelkies glich, und daneben dunkel broncefarbiges, stark angeätztes; diess letztere war dasjenige, welches vor der Aetzung schon etwas hellere Broncefarbe hatte, dann von Salpetersäure trübbraun und glanzlos stark angeätzt wurde; das Erstere, das Speisgelbe wurde wenig angegriffen, behielt seinen Metallglanz und seine gelbe Farbe unverändert. Was hier vom Eisen in einem Steinmeteoriten gesagt ist, das gilt in gleicher Weise auch von Eisenmeteoriten. So habe ich in meiner Sammlung ein Stück *Lokport*, auf dem man mitten im Eisen ein Korn von zweierlei Schwefeleisen findet. Der Kern desselben, etwa Hanfsamen gross, ist, nach der Aetzung, dunkel und matt broncefarbig; aber er ist rings umfungen von gelbem, glänzend gebliebenem hellerem Schwefeleisen, beide scharf von einander abgegränzt. Dieses endlich ist eingeschlossen in einen Hof von wulstigem Balkeneisen, alles zusammen eingelagert in die dem *Lokport* eigene überaus feine Trias. Es existirt also neben dem Broncefarbenen unbestreitbar und ganz bestimmt noch eine zweite Schwefeleisenverbindung in den Meteoriten, welche speisgelb mit Stich ins Graubraune wie Schwefelkies ist und unter Beibehaltung ihrer Farbe von verdünnter Salpetersäure nur unmerklich angegriffen wird, während Magnetkies daneben stürmischer Auflösung unterliegt und gebräunt wird. Ich habe das Korn von *Blansko* seiner Merkwürdigkeit und Beweiskraft wegen Hrn. G. Rose zur Ansicht nach Berlin geschickt, später aber das *Lokporteisen* ihm persönlich vorgezeigt.

Die beiden hier gegebenen Belege mögen selten vorkommen bis jetzt bin ich gleichen, ebenso strict beweisenden nicht begegnet; die Zeit wird aber davon wohl

mehr  
fange  
D  
wie  
tersuc  
mal g  
felver  
fast t  
teorei  
winkl  
kaum  
keine  
bindu  
Haark  
findet  
enthäl  
soeber  
netkie  
die w  
Versch  
ihre S  
sich a  
mittell  
schließ  
farbig  
ter in  
recht  
Schau  
Sevier  
dung.  
senver  
nerse  
ersche  
abhän  
darin  
Decor

mehr bringen, da wir gegenwärtig doch nur erst beim Anfange gründlicherer Untersuchung der Meteoriten stehen.

Die dritte Farbe, die des weißlichgelben Schwefeleisens, wie ich es einstweilen nenne, ist zwar chemisch nicht untersucht, und, strenge genommen, deshalb noch nicht einmal genau entschieden, ob es wirklich auch eine Schwefelverbindung sey. Die Art seines Vorkommens jedoch, fast überall als Begleiter des Schwefeleisens in den Meteoriten, seine krystallinisch blätterige Textur, seine rechtwinklichen Formen und seine gelbe Farbe lassen hierüber kaum Bedenken übrig. Wir kennen in den Meteoriten keine Substanz, welche mit dem Eisen eine blasgelbe Verbindung zu bilden vermöchte, als allein den Schwefel. Haarkies des Schwefelnickels ist röthlich, nicht gelb. Es findet sich in *Xiquipilco* überaus schön ausgebildet. Zwar enthält dieser Eisenmeteorit in vorwaltender Menge das soeben geschilderte broncefarbige Schwefeleisen, den Magnetkies; hier aber tritt dann weiter die dritte Art desselben, die weißlichgelbe hinzu, und gesellt sich mit deutlicher Verschiedenheit der broncefarbigen bei. Man könnte über ihre Selbstständigkeit in Zweifel gerathen, wo man sie für sich allein erscheinen sähe; allein hier tritt sie mit und unmittelbar neben der broncefarbigen auf. Ja sie umfängt sie, schließt sie ein, bildet das Zwischenglied zwischen broncefarbigem Schwefeleisen und der Trias, dehnt sich auch weiter in dieser aus, bildet einige Flecke in ihr, und trägt so recht auffallend seinen Farbenunterschied von beiden zur Schau. Aehnliches kommt im *Bata*, *Seeläsgen*, *Caryfort*, *Sevier* und *Seneca* vor; in letzterem in keilförmiger Ausbildung. Für sich allein findet man diese blasse Schwefeleisenverbindung im *Bohumiliz* unregelmäßig eingesprengt. Einerseits begleitet sie hier häufig der Graphit, anderseits erscheint sie allein im Eisen, nimmt dann öfters eine unabhängige, eckige, rechtwinkliche Gestalt an, und ahmt darin in auffallender Weise die Formen nach, welche die *Decorateurs à la Grèque* nennen. Ein schönes Beispiel

der Art sah ich vor 20 Jahren in der kaiserlichen Sammlung in Wien liegen, zur Zeit da noch Partsch ihr als Custos vorstand, und mir seine Betrachtung erleichterte.

Von den Sammlungen außerhalb Deutschland muß ich noch eines schönen *Sevier* bei Hrn. Nevill in *Woodberry* bei London erwähnen, auf dem ein fast zolllanger Strang von weißlichgelbem Schwefeleisen von aussen herin in den Eisenkörper biegt. Im *Tejupilco* besitze ich es in eckigen rechtwinklichen Gebilden in die Trias eingestreut, auffallend verschieden von den abgerundeten Magnetkiesen und Graphitknollen in den Meteoriten.

Die Gestalten, in welchen diese verschiedenen Schwefeleisen bis jetzt beobachtet wurden, sind sehr verschieden, bald mehr bald weniger regelmäsig. Von Eisensulfuret, das auf der Erde nicht vorkommt, ist eine feste Krystallform nicht ausgemittelt. Magnetkies sieht man in den Blemnitenformen von *Bemdego* mit krystallinisch blättrigem Bruche scharf ausgebildet. Für Magnetkies hat Hr. G. Rose im IV. Bande dieser Annalen S. 180 im *Juvenas* die sechsseitige Pyramide ausgemittelt. Der Schwefelkies ist bekanntlich tessular und folgt auch in den Meteoriten den Ableitungen vom Octaëder. Das weißlichgelbe Schwefeleisen ist noch keiner Untersuchung unterworfen worden, es zeigt aber in seiner eigenthümlichen Entwicklung überall eine Prädetermination zum rechten Winkel, dem es in den seltsamsten Windungen folgt. Das Schwefeleisen tritt in den Steinmeteoriten bald wie zerstreute krystallinische Körner, bald geschaart in Nestern auf. Was hier Nester sind, das erscheint in den Eisenmeteoriten als vereinte Kugel, Kegel, Cylinder, wurmförmige und andere unregelmäßige Gestalt. Jene findet man im *Slobodka*, *Siena*, *Milena*, *Stannern*, *Honolulu*, *Mauerkirchen*, *Futlehpore*, *Oesel*, *Schie*, *Richmond*, *Mains*, *Paulowgrad*, *Poltowa*, *Blansko*, *Lissa*, *Grünberg*, *Parma*. Andere Steinmeteoriten sind ganz durchsät davon, z. B. *Zaborschiza*, *Timochin*, *Aumières*, *Agen*, *Salles*, *Politz*, *Gent*, *Czartoryia*, *Ohniny*, *Charsonville*, *Toulouse*, *Killeter*, *Dicina*.

180 Ei  
seine  
besitze  
dratzo  
wenig  
hends  
vollko  
nachab  
wechs  
aussch  
Ganz  
auf, n  
*Brahin*  
bach v  
bildun  
wicklu  
Vo  
migen  
einnin  
es Hr.  
Di  
kegelf  
wovon  
mitget  
Mehre  
durch  
unter  
ger h  
nicht  
nicht  
sich a  
löcher  
feleise  
als L  
nur r  
1) R  
2) D

Eine merkwürdige Rolle spielt das Schwefeleisen durch seine Gestaltung in der Pallasgruppe. Vom *Pallas* selbst besitze ich unter anderen ein Stück von mehreren Quadratzollen Schnittfläche. Darauf sieht man den Olivin nur wenig von Eisen zusammengehalten, dagegen fast durchgehends von einem lichten Schwefeleisen eingehüllt, welches so vollkommen die Gestalt des Eisens zwischen den Olivinen nachahmt, daß man es bisher häufig oberflächlich damit verwechselt hat. Das Handstück besteht in solcher Art fast ausschließlich nur aus Olivin und zackigem Schwefeleisen. Ganz in gleicher Weise tritt das Schwefeleisen im *Atacama* auf, nur in verhältnißmäßig geringerer Menge als im *Pallas*. *Brahin* enthält es in derselben Form, doch sparsamer. *Steinbach* weist es kleiner auf, *Bitburg* endlich in so kleiner Ausbildung, daß man der Lupe bedarf, um seiner zarten Entwicklung bis ins Winzige zu folgen.

Von hier schreitet das Schwefeleisen zu den wurmförmigen Gestalten fort, die es im *Zacatecas* und *Löwenflus* einnimmt, so wie theilweise im *Tucuman*. In *Seeläsgen* hat es Hr. Rammelsberg cylindrisch beobachtet<sup>1)</sup>.

Die auffallendste Form ist sicherlich die *belemnitisck-kegelförmige*, welche in vielen Eisenmassen inneliegt, und wovon ich schon bei einer frühern Gelegenheit<sup>2)</sup> einiges mitgetheilt habe. Sie ist mir zuerst im *Bemdegó* aufgefallen. Mehrere lange Röhren, die ich anfangs für Bohrlöcher hielt, durchsetzen die Eisenmasse. Sie sind sonderbarer Weise unter sich alle *parallel*, und man kann einen kleinen Finger hineinlegen. Da ich aber bemerkte, daß die Röhren nicht rund, sondern etwas zusammengedrückt waren, auch nicht in gleicher Weite das Eisen durchsetzten, sondern sich auskeilten, erkannte ich die Unmöglichkeit von Bohrlöchern. Endlich gewahrte ich eine, in welchen noch Schwefeleisen innelag. Es ergaben sich also alle diese Röhren als Lagerstätten von Schwefeleisen, das herausgefallen und nur noch in einer davon stecken geblieben war. In der

1) Rammelsberg, Hdbch. d. Mineralchemie 1860 S. 905.

2) Diese Annalen Bd. 108 S. 460.

Universitätsammlung zu Göttingen fand ich bei Hrn. Wöhler einen von Hrn. v. Martius empfangenen Bemdego, auf welchem eine halbe solche Kiesröhre sichtbar war; sie war der Länge nach zufällig zerschnitten worden. Dieses Schwefeleisen war überall blätterig-krystallinisch. Bald zeigten sich noch mehrere solche engere Kiesröhren von etwa Rabenkielweite, ausgefüllt mit broncefarbigem blätterigem Schwefeleisen. Auf dieselbe Erscheinung stieß ich später, als ich einen etwa 4 Pfund schweren *Sevier* erlangte. Beim Zerschneiden desselben fiel ein solches Kiesstück frei heraus, das wie ein kleinfingerlanger Belemniten ziemlich lose in einer solchen konischen, nach oben eingezogenen, Röhre lag. Es ist an oben angeführter Stelle abgebildet und die Zeichnung deutet sein concentrisch blätteriges Gefüge an. *Burlington* und *Rasgata* haben ebenfalls mehrere in paralleler Richtung. Im *Seeläsgen* und *Ashville* habe ich sie ebenso in konischen, oben eingezogenen, parallel gelagerten Formen von fast Fingerdicke gefunden. Wo ich aber diese Erscheinung bei Weitem am größten und am schönsten ausgebildet fand, das war an dem großen, 11 Ctr. schweren Eisenmeteoriten von *Caille* im *Jardin des Plantes* zu Paris, dem Prachtstücke der dortigen Sammlung. Mit dem ersten Blicke sieht man darauf eine Menge tiefer konischer Röhren. Bei ihrer Prüfung fand ich, daß sie am Ende alle parallele Richtung auf der ganzen Eisenmasse hatten. Sie sind nach verschiedenen Richtungen offen; aber diese Richtungen sind genau sich entgegengesetzt, so daß die Höhlungen alle zuletzt der Länge nach parallel sind, möge ihre Oeffnung nach oben oder nach unten gerichtet seyn. Die kleinsten fand ich kleinfingerweit, die meisten sind weiter, die größten bilden längliche Gruben von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll Durchmesser. Sie sind alle leer, aber eine habe ich gefunden, welche noch vollständig mit Schwefeleisen von Broncefarbe erfüllt ist, und wie beim *Bemdego* uns Zeugniß ablegt, daß alle diese parallelen länglichtiefen Höhlungen die Lagerstätten von Schwefeleisen waren. Dieses ist daraus entweder ausgewittert, da der Meteorit Jahrhunderte lang

frei an  
scheinli  
Bauern  
halten  
kommt.  
im Inn  
erfüllt  
in den  
mefsl  
schwer  
Gran C  
und kl  
Körper  
wenn  
und m  
fleckw  
minder  
*Caille*  
Neuh  
unterw  
Löcher  
In kle  
man d  
rigen  
liner  
*Tula*,  
Steck  
Se  
oder  
spiel  
geschr  
seum  
ner z  
reren  
gen,  
*cateco*  
chem

frei an der Erdoberfläche im Felde lag, oder, was mir wahrscheinlicher dünkt, er ist im Laufe langer Zeiten von den Bauern der Umgegend ausgekratzt worden, die ihn für Gold halten mochten, wie dies überall noch heute genug vorkommt. Solcher Vertiefungen habe ich an dreissig gezählt; im Innern ist der Meteorit ohne Zweifel zahlreich davon erfüllt und wird dort noch das Schwefeleisen unverseht in den Röhren besitzen. Aehnliches sah ich in dem unermeßlichen brittischen Museum zu London. Auf dem 14 Ctr. schweren Eisenblock mit der Aufschrift »*Otumpa*, Provinz Gran Chaco in Brasilien« habe ich sieben bis acht grössere und kleinere, kurze, röhrenförmige Vertiefungen über den Körper zerstreut gefunden. Auch unter diesen besteht, wenn man sie aufmerksam vergleicht, gleiche Richtung mehr und minder deutlich, und Reste von Schwefeleisen werden fleckweise kenntlich. Doch sind diese Erscheinungen hier minder schön entwickelt als auf dem grossen und ähnlichen *Caille* zu Paris. Ja der 30 Ctr. schwere Klotz, der von Neuholland nach London kommen soll und vielleicht schon unterwegs ist, zeigt schon auf der Zeichnung eine Menge Löcher, die wahrscheinlich von gleicher Beschaffenheit sind. In kleinerer Ausprägung, etwa Schreibfederkiel dick, sieht man diese Konen oder die von ihnen hinterbliebenen röhrenigen Kegellager in *Zacatecas* auf einem Exemplare im Berliner Universitätsmuseum, dann bei mir im *Charlotte* und *Tula*, und noch feiner, von der Weite, die etwa eine starke Stecknadel in Anspruch nimmt, im *Cap.*

Sehr häufig findet man das Schwefeleisen in kuglicher oder der Kugel nahe gelegener Form. Das schönste Beispiel giebt *Lenarto* in meiner Sammlung, wovon ich das abgeschnittene Gegenstück, etwas kleiner, im brittischen Museum gefunden habe; sie enthalten jedes die Hälfte von einer zolldicken broncefarbigen Schwefeleisenkugel nebst mehreren kleineren mitten in die Trias eingeschlossen. *Seelägen*, *Claiborne*, *Ashville*, *Caryfort*, *Cosby*, *Manji*, *Arva*, *Zacatecas* enthalten grössere und kleinere Stücke von rundlichem broncefarbigem Schwefeleisen eingelagert. Im britti-



schen Museum begegnete ich einem *Orangefluss*, auf dessen natürliche Aufsenseite in eine rundliche, einen halben Zoll weite Zelle Schwefeleisen so eingelagert ist, daß es sie zwei Linien dick auskleidet. Häufig begegnet man Eisenmeteoriten mit offenen Concavitäten, welche ziemlich gute Kugelschalen oder ihnen nahe kommende Leeren ausmachen; so in der Sammlung des Hrn. Nevill einem *Smithland*, in der *Ecole des mines* einem *Tucuman*, im brittischen Museum einem *Blackmountain*, in meiner Sammlung einem *Hauptmannsdorf*, einem *Lenarto* u. a. m. Diese leeren Halbkugelschalen haben einen Durchmesser von einigen Linien bis zu zwei Zollen. Immer haben sie früher Magnetkieskugeln zur Lagerstätte gedient, die beim Aufschneiden herausgefallen sind. Namentlich besitze ich vom *Hauptmannsdorf* noch jetzt eine Kugelschale und den daraus herausgefallenen Kugelabschnitt: Schwefeleisen. Die übrigen Meteorereisenmassen beherbergen Schwefeleisenkörper von allen denkbaren regellosen Bildungen vom Knolligen bis zu den zerfetzten Flecken vom *Bata*, die zuletzt wie zerhackt und zerrissen aussehen. In dünnen Streifen findet man es im *Caille* mehrfältig eingelagert. Ja in einzelnen Materialien sieht man es als Blätter dünn wie Pergament und bis  $1\frac{1}{2}$  Zoll lang, die aus Schwefeleisen bestehen, z. B. im *Lenarto* bei mir und in einem großen Exemplare von *Claiborne*, das ich im brittischen Museum fand. Auch diese liegen fast alle parallel.

Das Gefüge kommt in der Regel auf dem Bruche unzweideutig zum Vorschein. Es ist beim broncefarbigen und speisegelben Schwefeleisen blätterig und wird im Bruche häufig treppenförmig, rechtwinklig und glänzend. Das Weißlichgelbe bricht körnig, ohne deutlichen Blätterdurchgang.

Das Schwefeleisen, von welcher Figur es auch seyn möge, ist niemals mit der Substanz der Meteoriten unzertrennlich verwachsen, in welcher es inneliegt, sondern immer nur wie ein Fremdling darin eingelagert, und wenn man es seiner Hülle theilweise entkleidet, fällt es meistens von selbst heraus, wie die kegelförmigen Körper aus dem *Bemdego*, *Rasgata*, *Sevier*, *Asheville* und *Cosby* ungehindert herausge-

fallen  
glänze  
alle  
erwäh  
Endlic  
riten  
feleise  
sind,  
Samml  
und v  
in m  
Schw  
jetzt  
E  
eisen  
von  
fläche  
Sie  
mete  
ständ  
Mete  
jüng  
U  
der  
riten  
nur  
des  
unter  
dene  
achte  
könn  
sind  
welc  
beol  
sche  
weit  
wah



fallen sind. Die ausgefallenen Stücke zeigen häufig glatte glänzende Oberfläche, nicht selten fein wie polirt, durch alle Krümmungen hindurch, und auf dem Bruche den erwähnten treppenförmig erscheinenden Blätterdurchgang. Endlich noch stößt man nicht selten bei den Eisenmeteoriten auf solche Kugelschalen, welche, wie oben mit Schwefeleisen, so hier mit einer Schale von Graphit ausgekleidet sind, namentlich auf einem Exemplare vom *Tucuman* in d. Samml. der *Ecole des Mines* zu Paris, vom *Blackmountain* und vom *Seeläsgen* im brittischen Museum und vom *Caryfort* in meiner Sammlung. In diesen Graphitschalen lag einst Schwefeleisen eingebettet, wie dieß da und dort noch jetzt Ueberreste davon beweisen.

Eine bemerkenswerthe Erscheinung tritt im Schwefeleisen von *Bohumitz* auf. Einzelne Wulstbalken desselben von knolligem Aussehen zeigen auf der polirten Schnittfläche zahlreiche *ingesprengte feine Schwefeleisenpünktchen*. Sie sind in ähnlicher Weise eingelagert wie in den Steinmeteoriten und sind ein Beleg weiter für die frühere selbstständige Ausbildung dieser Schwefeleiseneinschlüsse in den Meteoriten dieser kleinen älteren Meteoriten in größere jüngere Eisenmassen aufgenommen.

Unsere *chemischen* Kenntnisse über die Zusammensetzung der verschiedenen Schwefeleisenverbindungen in den Meteoriten sind noch weit davon entfernt erschöpfend, oder auch nur einigermaßen befriedigend zu seyn. Die Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel im weiten Weltraum geschehen unter Umständen, die so ganz und gar verschieden sind von denen, unter welchen wir sie hier auf der Erde zu beobachten Gelegenheit haben, daß wohl Gemische entstehen können, die wesentlich von den uns bekannten verschieden sind. Es sind uns nur wenige Fälle bekannt geworden, in welchen regulinisches Eisen bis jetzt in Meteoriten nicht beobachtet wurde; sie sind von allen *Manegaon* im brittischen Museum, und *Langres*, dann *Stannern* und *Juvenas*, weiter *Jonsac*, *Uden*, *Schalka*, *Constantinopel*, *Trenzano* und wahrscheinlich auch *Petersborough*. Die Meteoriten von *Bi-*

*shopville* und *Gorukpor* reihen sich hieran an; sie sind zwar nicht frei von Eisen, allein sie enthalten dasselbe nicht in allgemeiner Verbreitung wie alle übrigen Meteoriten, sondern nur als vereinzelte und sparsame größere Körner, die sich wohl schon fertig beigesellt haben mochten. In ihrer größeren Masse können beide letzteren, so wie wahrscheinlich auch *Petersbourgh*, als eisenfrei betrachtet werden, aber auch nur hier allein, nämlich in *Bishopville* und *Petersbourgh* ist bis jetzt freier Schwefel beobachtet worden. Alle andern Meteoriten enthalten regulinisches, meist feinvertheiltes, sofort reichlich freies Eisen, und sogleich verschwindet auch der freie Schwefel, seine Verbindungen mit dem Eisen treten auf. Das überschüssige Eisen bedingt niedere Schwefelstufen desselben, und dem entsprechen auch die Thatsachen, wie wir sie an den Meteoriten in der Wirklichkeit vorfinden. Wo vieles freies Eisen herrscht, da finden wir broncefarbiges Schwefeleisen; wo wenig Eisen vorhanden ist, oder wo es gar fehlt, da erscheint der Schwefel zuletzt gediegen. Schon theoretische Betrachtungen führen uns von vorn herein darauf hin. In Gemäßheit der von mir in früheren Abhandlungen entwickelten Voraussetzung, daß die Elementarstoffe, welche an der Zusammensetzung der Meteoriten Theil nehmen, im primitiven Zustande der Dinge gasförmig vereinzelte Atome in sehr weitvertheiltem Zustande waren, so verdünnt im leeren Raume, daß jedes einzelne von ihnen frei und auf weithin ohne Berührung mit den ihm benachbarten Atomen war, und daß diese Einzelwesen langsam und nach und nach, dem Gesetze gegenseitiger Anziehung folgend, zusammen gingen, Molecule bildeten und sofort die einfach nähern Bestandtheile der Meteoriten, wie Olivin, Anorthit, Augit, Chromeisen, Nickeleisen, Schwefeleisen hervorbrachten, — läßt sich nicht annehmen, daß, so lange Eisen in vorwaltender Menge atomförmig vorhanden war, Schwefeleisen von einer höhern Schwefelungsstufe entstanden seyn könnte, während auf der andern Seite Eisen frei blieb. Umgekehrt vielmehr mußte unter solchen Umständen Schwefeleisen auf niederen Schwe-

felun  
wir  
S  
Met  
ter  
läsg  
In s  
spric  
am  
lich  
kom  
Smi  
cher  
geht  
wir  
Eise  
ner  
ters  
cefa  
kom  
somi  
welc  
Ein  
wicl  
Jue  
Schv  
stuf  
nich  
stall  
felk  
Das  
den  
mit  
grif  
1)

felungsstufen sich erzeugt haben, und dieß ist es dann, was wir in der That in den Meteoriten vorfinden.

Schon früher hat Berzelius das Schwefeleisen in den Meteoriten für *Eisensulfuret* in Anspruch genommen. Später lieferte Hr. Rammelsberg Untersuchungen über *Seeläsgen* und das darin befindliche reichliche Schwefeleisen. In seinem lehrreichen Handwörterbuche der Mineralchemie spricht er es an vielen Stellen, namentlich S. 43 und 113, am bestimmtesten aber S. 905 aus, daß Eisensulfuret reichlich im Meteoreisen und zwar neben Magnetkies (902) vorkomme und stützt sich dabei auf die bestätigenden Arbeiten Smith's S. 917 und Duflos's. Die Rechnung, aus welcher dieses Ergebniss seiner analytischen Arbeiten hervorgeht, scheint keinem Zweifel mehr Raum zu geben, daß wir unter den Schwefeleisenverbindungen der Meteoriten Eisensulfuret besitzen und zwar zunächst im *Seeläsgen*. Seiner Farbe nach wissen wir es jedoch bis jetzt nicht zu unterscheiden, da das Schwefeleisen auf Seeläsgen alles broncefarbig und in dieser Hinsicht mit dem hier reichlich mit vorkommenden Magnetkiese übereinstimmend ist. Wir hätten, somit in den Meteoriten eine Schwefelverbindung mit Eisen, welche auf der Erde nicht vorkommt, d. i. *Eisensulfuret*.

Ein Atom Eisen mit einem Atom Schwefel =  $\text{Fe}$ .

Bereits im Jahre 1826 hat uns Hr. Gustav Rose den wichtigen Aufschluß<sup>1)</sup> gegeben, daß das Schwefeleisen im *Juvenas* nicht, wie man bis dahin allgemein meinte, aus Schwefelkies,  $\text{Fe}$ , sondern aus einer niederen Schwefelungsstufe, nämlich aus *Magnetkies*,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}$ , bestehe. Er hat dieß nicht aus einer Analyse, sondern aus der Form der Krystalle, der sechsseitigen Pyramide, nachgewiesen. Schwefelkies ist tessular, Magnetkies ist sechsseitig pyramidal. Das einfache Merkmal zur schnellen Unterscheidung von beiden auf qualitativ chemischem Wege ist die Reaction darauf mit reiner Salzsäure; Schwefelkies bleibt davon unangegriffen, Magnetkies löst sich auf, unter Abscheidung von

1) Diese Annalen Bd. IV, S. 173.

etwas Schwefel. Hr. G. Rose hat damals die Ansicht ausgesprochen, daß wohl alles Schwefeleisen in den Meteoriten aus Magnetkies bestehen dürfte. Soweit meine wenigen Versuche an vielen Meteoriten reichen, habe ich diese Vermuthung bei weitem in der Mehrzahl der Fälle bestätigt gefunden; mit den wenigen Ausnahmen vom *Lockport* und des Korns vom *Blansko* fand ich überall, wo gelbe Farbe Schwefelkies vermuthen liefs, die angegebene Reaction, der Kies trübte und verdunkelte sich unter Säure, ward broncefarbig und war also Magnetkies. Es ist dies um so natürlicher, als schon G. Rose in solchen Meteoriten, welche kein freies Eisen enthalten, wie in *Juvenas*, nichts anderes als Magnetkies vorgefunden hatte; um wie viel mehr mufs also dies der Fall in allen anderen Meteoriten seyn, in welchen freies Eisen in Ueberschuß da ist. Alles dieses berechtigt uns sofort, das broncefarbige Schwefeleisen in Stein- und Eisenmeteoriten, wo es nicht etwa Eisensulfuret ist, als Magnetkies anzuerkennen.

Dabei bleibt die Erscheinung einerseits von speisgelbem Schwefeleisen in meinem Korne vom *Blansko* und im *Lokport*, so wie anderseits das weislichgelbe Schwefeleisen in *Xiquizilco*, *Caryfort*, *Sevier*, *Bata*, *Cosby*, *Ocotitlan*, *Arva*, *Seeläsgen*, *Seneca*, alle in meiner Sammlung, dann *Tazewell* bei Hrn. Newill, der den broncefarbigen Magnetkies umgiebt, noch unerklärt und unbestimmt. Dazu habe ich noch weitere Fälle hinzuzufügen, in welchen diese weislichgelbe Verbindung nicht mit Magnetkies verbunden ist, nicht diesen einhüllt, wie in den oben genannten Fällen, sondern wo sie sich mit einem andern Körper, dem Graphite vergesellschaftet und große Knollen desselben ebenso umfängt, wie sie es anderwärts mit dem Magnetkiese gethan. Solche Fälle sind sehr gut ausgebildet in meiner Sammlung auf *Cosby*, *Caryfort*, *Ocotitlan* und *Seeläsgen*.

Den Meteoriten von *Lokport* und das Korn von *Blansko* habe ich einiger Prüfung unterzogen wie schon angegeben. Beide enthalten zweierlei Schwefeleisen, wovon das Eine Broncefarbe hat oder bei der Aetzung mit Salzsäure an-

nimmt und also Magnetkies ist, wie schon erörtert. Das andere Schwefeleisen habe ich mit verdünnter Salzsäure angeätzt und keine Auflösung, ja nicht einmal eine Farbenveränderung erhalten. Es zeigt blätterigen Bruch, rechtwinklich treppenförmig. Da nun seine Farbe speisgelb mit Stich ins Graubräunliche ist, so bin ich gezwungen, die Substanz für *Schwefelkies recte Eisenkies*,  $\text{Fe}$ , zu nehmen.

In frühester Zeit war man der Meinung, alles Schwefeleisen in den Meteoriten bestehe aus Schwefelkies. Später führten die Untersuchungen des Hrn. G. Rose zu der Ansicht, alles bestehe aus Magnetkies. Nun folgten die Untersuchungen des Hrn. Rammelsberg, welcher die Ansicht aufstellte, daß das Schwefeleisen in den Meteoriten größtentheils aus Eisensulphuret bestehe. Dazwischen kamen die Meteoriten von *Blansko* und von *Lokport*, denen sich später wohl noch viele anschließen werden, zum Vorscheine und zur Discussion, und bewiesen, daß in einem und demselben Meteoriten, und zwar unmittelbar an einander, broncefarbiger Magnetkies und speisgelber Schwefelkies bestehen können und wirklich bestehen. Endlich tritt nun noch das weißlichgelbe Schwefeleisen hinzu, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist. Wir endigen also vom chemischen Standpunkte aus damit, in den Meteoriten den Schwefel in fünf verschiedenen Zuständen vorzufinden:

- als Gediegenschwefel nach Hr. Shepard;
- als Eisensulphuret des Hrn. Rammelsberg;
- als Magnetkies des Hrn. Gustav Rose;
- als Schwefelkies im *Blansko* und *Lokport* und
- als weißlichgelbes Schwefeleisen, beide letzteren nach der von mir gewagten Ansicht.

#### Rückblick.

- 1) Der Schwefel kommt in allen Meteoriten vor.
- 2) Wo er nicht freies Eisen genug oder dieses nicht in der Verfassung zu Verbindungen vorfindet, kommt es vor, daß er gediegen auftritt.

- 3) Im andern Falle erscheint er als Bestandtheil von Schwefeleisen.
- 4) Und zwar in den vier verschiedenen Verbindungsstufen von Eisensulfuret, Magnetkies, Schwefelkies und weißlichgelbes Schwefeleisen.
- 5) Die Farbe des Eisensulfuretes und des Magnetkieses sind wie es scheint beide broncefarbig und bis jetzt nicht unterschieden; die des Schwefelkieses ist speisgelb, und die des weißlichgelben Schwefeleisens in seiner einstweiligen Bezeichnung gegeben.
- 6) Sie finden sich in den Meteoriten theils in Gesellschaft, theils vereinzelt und sind ohne nothwendige Relation.
- 7) Die Grundform des Magnetkieses ist die sechsseitige Pyramide, die des Schwefelkieses der Octaëder, die des Eisensulfuretes und des weißlichgelben Schwefeleisens ist noch nicht genau untersucht. Letzteres zeigt im Allgemeinen tesserale Formen in seiner äußeren Erscheinung. Eisensulfuret und Magnetkies sieht man gewöhnlich knollig und wälzlich in den Meteoriten liegen.
- 8) Seine chemische Zusammensetzung ist noch nicht überall zureichend geklärt. Die bis jetzt gründlich untersuchte Verbindung ist nur erst die des Eisensulfurets.

## VII. Ueber die Ursache der blasigen Structur des Kupfers;

von Dr. W. J. Russell und Dr. A. Matthiessen.

Alle Sorten künftlichen Kupfers erscheinen, wenn man sie einer sorgfältigen Untersuchung unterwirft, mehr oder weniger blasig in ihrer Structur; in manchen Fällen sind die Blasenräume so klein, daß man zu ihrer Entdeckung ein Vergrößerungsglas zu Hülfe nehmen muß, während sie bei andern Proben zu einer weit größeren Deutlichkeit entwickelt sind. Kupfer und Silber sind unseres Wissens nach die einzigen Metalle, welche leicht geneigt sind, eine blasige Structur anzunehmen. Beim Silber ist es wohlbekannt, daß der Sauerstoff, welchen das geschmolzene Metall absorbiert und welchen es beim Erstarren wieder entläßt, diese Höhlungen erzeugt. Es erschien daher möglich, daß ebenso die blasige Beschaffenheit des Kupfers durch die Absorption von einem Gase veranlaßt werden möchte. Unsere Versuche haben indess ergeben, daß dies nicht der Fall ist, sondern sie haben uns, hinsichtlich der Ursache der porösen Structur des Kupfers, zu demselben Schluss geführt, zu dem auch Hr. Dick gekommen ist<sup>1)</sup>. Weil unsere Untersuchungen aber in einigen Punkten wohl eine größere Ausdehnung erfahren haben und jeden Zweifel, wie wir glauben, über den Gegenstand beseitigen, so mag ein kurzer Bericht über dieselben nicht ohne Interesse seyn.

Die Menge des in den Höhlungen des Kupfers enthaltenen Gases war offenbar zu gering, als daß wir sie für die Analyse hätten sammeln können; wir waren daher genöthigt, auf synthetischem Wege unsere Nachforschungen anzustellen. Wahrscheinlich erschien es indess nach den immer blanken innern Wandungen der Blasenräume, daß sie keinen Sauerstoff enthielten. Um uns nun zuerst zu versichern, ob die blasige Structur von der Absorption irgend

1) Phil. Mag. June 1856.



eines Gases durch das geschmolzene Metall herrühre, liefsen wir eine jede der gewöhnlich vorkommenden Gasarten, sorgfältig gereinigt und getrocknet, fünf Minuten lang durch das geschmolzene Kupfer hindurchgehen. Zu allen unsern Versuchen bedienten wir uns des elektrolytisch dargestellten Kupfers, als des reinsten Materials, und verwandten zu jeder Probe ungefähr 150 Grm. des Metalls. Die Gase, womit wir experimentirten, waren Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, atmosphärische Luft, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Versuche mit jedem Gas wurden unter drei verschiedenen Bedingungen gemacht: — 1) das Gas wurde durchgeleitet, wenn das geschmolzene Kupfer weder unter einem Flufs oder einer Dicke sich befand; 2) wenn es unter einem Salzflusse war; und 3) wenn es mit Holzkohle bedeckt war. Es ist wohl nicht nöthig, dafs wir jeden Versuch besonders beschreiben; es wird genügen, wenn wir das erhaltene Schlufsresultat mittheilen, dafs nämlich eine blasige Structur des Kupfers nur dann wahrgenommen werden konnte, wenn entweder Sauerstoff oder atmosphärische Luft durch das unter Holzkohle geschmolzene Metall geleitet worden war. Unter diesen Umständen wurde das Metall nicht nur sehr porös, sondern seine Oberfläche erschien auch, nachdem es festgeworden war, erhöht oder ausgewachsen, oft in einem sehr beträchtlichen Maafse. Dieselbe Erscheinung beobachteten wir auch, wenn etwas von dem Heizmaterial in das geschmolzene Metall fiel. In einigen Fällen wurden sogar kleine Theilchen der flüssigen Masse beim Erkalten aus dem Tiegel geschleudert. Ein solches Phänomen ist den Kupferschmelzern wohlbekannt und wird von ihnen »Kupferregen« oder Spritzkupfer genannt. Um einen soliden und dichten Gufs zu erhalten, mufs man eine grofse Sorgfalt auf die Ausführung des Schmelzens verwenden; denn wenn die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers, gegen Ende des Versuches durch das Aufbrennen der Holzkohle oder irgend einen andern zufälligen Umstand, nur auf wenige Augenblicke der Luft ausgesetzt ist, genügt das vollkommen, um eine blasige Struc-

tur in  
ehend  
stoff  
mach  
so sch  
herrü  
schen  
Gase  
der E  
des K  
Wir  
diese  
K  
gesch  
nomm  
fläche  
nach  
E  
genw  
aus  
zu st  
einen  
nau  
inden  
E  
die I  
schm  
nom  
betru  
eine  
Poro  
cifisc  
eine  
wich  
war  
Hr. I  
einig



tur in dem Metalle herbeizuführen. Nachdem so hinreichend festgestellt war, daß atmosphärische Luft und Sauerstoff die einzigen Gase sind, welche das Kupfer blasig machen, und auch diese nur bei Gegenwart von Kohle, so schlossen wir natürlich, daß die blasige Structur nicht herrühren könne von irgend einer Absorption oder chemischen Verbindung des geschmolzenen Kupfers mit dem Gase, sondern daß sie wahrscheinlich zuzuschreiben sey der Bildung von Kohlenoxyd, welches durch die Reduction des Kupferoxyduls vermittelt der Holzkohle gebildet wurde. Wir glauben, daß die folgenden Versuche geeignet sind, diese Annahme zu rechtfertigen.

Kupfer wurde nur bei Zutritt von atmosphärischer Luft geschmolzen; unmittelbar, nachdem es aus dem Ofen genommen war, wurde gepulverte Holzkohle auf seine Oberfläche geschüttet; beträchtliches Auswachsen erfolgte und nach dem Zerbrechen erschien es ganz blasig.

Eine andere Probe Kupfer wurde wie vorher bei Gegenwart von Luft geschmolzen; nach dem Herausnehmen aus dem Ofen liefs man jedoch, anstatt Holzkohle darauf zu streuen, auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls einen Strom von Leuchtgas spielen. Der Erfolg war genau ähnlich dem, welcher mit der Holzkohle erzielt war, indem die Kohle des Leuchtgases das Oxydul reducirte.

Bei einem andern Versuch derselben Art änderten wir die Bedingungen dadurch, daß wir Holzkohle auf das geschmolzene Kupfer schütteten, noch ehe es aus dem Ofen genommen worden; das Volumen des ausgewachsenen Kupfers betrug beinahe die Hälfte der angewandten Menge. Um eine genauere Vorstellung davon zu geben, welche grofse Porosität das Metall annehmen kann, haben wir das specifische Gewicht von einigen Kupferproben, in denen wir eine blasige Structur fanden, bestimmt. Das specifische Gewicht des Kupfers von dem zuletzt erwähnten Versuche war nur 5,7, während das wahre des Kupfers 8,952 ist. Hr. Dick beschreibt in seiner vorhererwähnten Abhandlung einige sehr interessante Versuche; er gofs unter Holzkohle

geschmolzenes Kupfer in eine Form, wobei es durch eine Atmosphäre von Leuchtgas verhindert wurde, mit der Luft in Berührung zu kommen; er erhielt alsdann einen vollständig dichten Guss; wenn er indessen statt unter Leuchtgas, den Guss bei Zutritt von Luft ausführte, so erhielt er, obwohl er sogar zu beiden Versuchen Metall aus demselben Tiegel nahm, ein sehr blasiges Product. Unsere Experimente bestätigen vollkommen die Versuche des Hrn. Dick. Die specifischen Gewichte der so erhaltenen Producte zeigten aufs Deutlichste, wie sehr die Dichtigkeit des Kupfers gestört werden kann. Eine Probe Elektrotypen-Kupfers, einfach unter Holzkohle geschmolzen und erkalten gelassen, gab uns ein specifisches Gewicht von 8,952. Der Guss, in Leuchtgas ausgeführt, hatte ein specifisches Gewicht von 8,929, ein anderer, ebenso gemacht, von 8,919; dagegen hatte eine dritte Probe von demselben Metall und aus demselben Tiegel, aber bei Zutritt von Luft gegossen, ein specifisches Gewicht von 6,2. Um uns noch mehr von der Richtigkeit unserer Versuche zu überzeugen, schmolzen wir nun Kupfer bei freiem Zutritt der Luft und gossen einen Theil des Metalls in Formen, welche mit Luft, einen andern Theil in solche, welche mit Leuchtgas gefüllt waren. Zu letzterem Zwecke bedienten wir uns einer Form wie in Fig. 14 Taf. VII; in die durch den Deckel *A* geschlossene Form *B* wurde durch die Röhre *a* Leuchtgas zugeleitet und vor dem Gusse bei *b* angezündet. Zwei Proben des bei Zutritt von Luft geformten Kupfers hatten resp. das specifische Gewicht von 8,618 und 8,665, während Proben von in Leuchtgas gegossenem Metall nur eine Dichtigkeit von 6,9 und 6,4 zeigten.

Die Ursache der blasigen Structur im Kupfer scheint demnach eine Folge zu seyn von der Reduction des Kupferoxyduls durch die Holzkohle, welche mechanisch unter die Metallmasse gerissen wird durch die fortwährenden Ströme, die von der sich abkühlenden Oberfläche ausgehen. Das so ausgebildete und durch die ganze Masse verbreitete Kohlenoxyd wird dann so lange ausgegeben, als die Ober-

fläche  
wird  
ein A  
währ  
entw  
theilt  
penru  
kohle  
man  
pfer  
die b  
dern  
lenox  
durch  
Kupf  
Erka  
terer  
D  
verm  
schrie  
zener  
gesch  
durch  
finde  
wenn  
kohle  
Silbe  
ein  
Einfl

1) V  
au  
ein  
sch  
ha  
St  
Sp  
an  
di  
Po

fläche flüssig bleibt; sobald diese aber festgeworden ist, wird die Kruste in die Höhe gehoben, durchbrochen und ein Auswachsen veranlaßt. Das Kohlenoxyd, welches sich während des Erstarrens bildet und nicht im Stande ist zu entweichen, bleibt vertheilt in dem Metalle zurück und ertheilt ihm die blasige Structur. Bei Anwendung von Lampenrufs (Kohle im fein vertheilten Zustande) anstatt Holzkohle scheint die Einwirkung noch heftiger zu seyn, und man kann leicht, wenn man ihn auf das geschmolzene Kupfer schüttet, die Entwicklung des Gases beobachten. Dafs die blasige Structur nicht herrührt von irgend einer besondern Verwandtschaft des geschmolzenen Kupfers zum Kohlenoxyd, kann daraus ersehen werden, dafs, wenn man durch unter Holzkohle oder einem Salzflusse geschmolzenes Kupfer einen Strom Kohlenoxyd leitet, das Metall nach dem Erkalten aller porösen Structur entbehrt, wofür ein weiterer Beweis das zu 8,943 gefundene spec. Gewicht ist.

Dafs Kohlenstoff einen Einflufs von der Art auszuüben vermag, wie ihm in den vorhergehenden Versuchen zugeschrieben wird, zeigt auch seine Wirkung auf geschmolzenes Silber; wenn Silber unter einer Schicht Holzkohle geschmolzen wird und man längere Zeit Sauerstoffgas hindurchleitet, so wird beim Erstarren kein Spratzen stattfinden. Auch wird diese Erscheinung nicht beobachtet, wenn Silber bei Zutritt von Luft geschmolzen und Holzkohle auf das geschmolzene Metall geschüttet wird, eine den Silberschmelzern wohlbekannte Thatsache; Sand oder irgend ein anderer fein vertheilter Körper übt keinen ähnlichen Einflufs auf das Silber aus<sup>1)</sup>.

- 1) Während wir mit diesem Gegenstande beschäftigt waren, machten wir auch eine Reihe von Versuchen, um uns zu versichern, ob noch irgend ein anderes Gas außer Sauerstoff vom Silber absorbiert werde. Das geschmolzene Silber wurde genau auf dieselbe Weise wie das Kupfer behandelt und durch dasselbe Sauerstoff, Wasserstoff, atmosphärische Luft, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd geleitet. Wir fanden, dafs das Spratzen des Silbers nur von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft veranlaßt wird, und weiter, dafs dieser Umstand, wie oben erwähnt, durch die Gegenwart von Holzkohle gänzlich vermieden wird. In Gmelin's Poggendorff's Annal. Bd. CXV.

Demnächst versuchten wir die Einwirkung von Schwefel auf oxydulhaltiges Kupfer, und fanden, daß er gleichfalls nicht nur eine blasige Structur erzeugt, sondern auch ein Auswachsen des Kupfers veranlaßt. In der That, wenn Schwefel auf Kupfer geschüttet wird, welches bei Zutritt von Luft geschmolzen ist, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen, wie sie der Kohlenstoff unter gleichen Umständen hervorbringt.

Zwei Proben von Kupfer, welches bei der Einwirkung des Schwefels blasig geworden war, hatten ein specifisches Gewicht von resp. 6,6 und 5,1. Es ist eine etwas auffallende Thatsache, daß das Phänomen des Kupferregens in größerem Maasse bei der Einwirkung des Schwefels als bei der der Kohle stattfindet. Der Schwefel verhält sich daher in derselben Weise gegen das Kupfer wie der Kohlenstoff; die blasige Structur, sowie der Kupferregen, rührt in diesem Falle von der Entwicklung von schwefliger Säure her.

Endlich ließen wir noch Iod und Phosphor auf oxydulhaltiges Kupfer wirken; sie schienen indessen niemals eine blasige Structur zu veranlassen.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden theils in Prof. Percy's, theils in Prof. Williamson's Laboratorium ausgeführt.

London, im Februar 1862.

Chemie (Bd. III S. 592) wird gesagt, daß die Erscheinung des Spratzens auch stattfinde bei Silber, welches unter salpetersaurem Kali geschmolzen worden; wir glauben, daß diese Beobachtung nicht richtig ist; denn wir haben niemals, wenn Silber sorgfältig geschmolzen wurde, so daß es in keine Berührung mit atmosphärischer Luft kam, unter einer Schicht salpetersauren Kalis oder Chlorkaliums, ein Spratzen bemerken können. Diefes Resultat findet darin seine Erklärung, daß beide Salze unter dem Schmelzpunkte des Silbers zersetzt werden.

VIII

Es  
Zinn  
dener  
bund  
sten  
in F  
das  
dafs  
dene  
was  
ten  
unre  
Indiv  
theil  
best  
Indiv  
Zwil  
Zwil  
komm  
der  
ser I  
mit  
und  
liegt  
dritt  
dem  
Krei  
von  
Ebe  
Ebe  
sech

### VIII. Ueber eine neue kreisförmige Verwachsung des Rutils; von Gustav Rose.

Es ist bekannt, daß der Rutil, wie der ihm isomorphe Zinnstein gewöhnlich in Zwillingkrystallen vorkommt, bei denen die Individuen nach dem Gesetze mit einander verbunden sind, daß die Zwillingsebene eine Fläche des ersten stumpferen Quadratoctaëders, also eine der Flächen  $d$  in Fig. 1 Taf. VIII ist. Der entstandene Zwilling hat dann das Ansehen von Fig. 2. Es ist ferner ebenso bekannt, daß die regelmässige Verwachsung sich nach den verschiedenen Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders, oder was dasselbe sagen will, nach den verschiedenen Endkanten des Hauptoctaëders wiederholt, was dann theils ganz unregelmässig geschieht, ohne daß in der Gruppierung der Individuen ein bestimmtes Gesetz erkannt werden könnte, theils regelmässig nach einem bestimmten Gesetz. Dieses besteht dann in den meisten Fällen darin, daß das dritte Individuum, welches sich mit dem zweiten Krystall des Zwillings regelmässig verbindet, sich nicht mit einer der Zwillingsebene parallelen Fläche anlegt, was auch vorkommt, und in welchem Falle das dritte Individuum wieder dieselbe Lage hat wie das erste, sondern mit einer, dieser Fläche in der Hauptaxe gegenüberliegenden Fläche, also mit einer Fläche, die die Kante  $\gamma$  Fig. 2 abstumpfen würde und der, der Zwillingsebene parallelen Kante  $\beta$  gegenüberliegt. Verbindet sich nun ein viertes Individuum mit dem dritten auf eine ähnliche Weise, und dann mit diesem und dem nun folgenden ein fünftes und sechstes, so wird der Kreis geschlossen, man erhält eine kreisförmige Gruppierung von sechs Individuen, deren Hauptaxen sämmtlich in einer Ebene liegen, und die sich sämmtlich um eine auf jener Ebene senkrecht stehenden Queraxe der Hauptoctaëder der sechs Individuen gruppirt haben, wie in Fig. 8 u. 9 Taf. VIII

in schiefer und horizontaler Projection dargestellt ist <sup>1)</sup>). Die Hauptaxe eines jeden Krystalls bildet dann mit der des folgenden einen Winkel von  $114^{\circ} 25'$  <sup>2)</sup>), d. i. denselben Winkel, unter welchem zwei in der Hauptaxe gegenüberliegende Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders mit einander geneigt sind, und unter demselben Winkel sind auch die einen Flächen des den Hauptaxen parallelen zweiten quadratischen Prismas *a* gegen einander geneigt, während die andern von allen Individuen in eine Ebene fallen. Die erstern bilden die Seitenflächen des entstandenen sechsseitigen Prismas, die andern die gerade angesetzte Endfläche. Die Seitenkanten dieses Prismas gehen parallel den auf der Endfläche senkrecht stehenden Queraxen der Hauptoctaëder der sechs Individuen. Die Flächen stoßen in ihnen sämtlich unter einem Winkel von  $114^{\circ} 25'$  zusammen, bis auf die Kante zwischen den Flächen des sechsten und ersten Individuum, in welcher sie einen Winkel von  $147^{\circ} 55'$  bilden <sup>3)</sup>).

Eine andere bisher noch nicht bekannt gewesene kreisförmige Gruppierung des Rutils beobachtete ich an einem Rutil-Krystalle von dem Graves mount in Georgia V. St., der sich in einer Sendung von Mineralien befand, die ich von Prof. Shepard vor einiger Zeit, aber ohne alle weitere Bezeichnung, erhalten hatte. Derselbe hat eine Höhe

- 1) In Fig. 3 Taf. VIII ist der Zwilling Fig. 2 in der Stellung gezeichnet, daß die untereinander parallelen Queraxen der Hauptoctaëder beider Individuen vertical stehen und in derselben Stellung sich befinden, wie die unter einander parallelen Queraxen der Individuen der Gruppe Fig. 8.
- 2) Ich lege hierbei die von Miller (*elementary introduction to mineralogy*, p. 225) und von Kokscharow (*Materialien zur Mineralogie Russlands Th. I, S. 60*) gemessenen Winkel, die völlig mit einander übereinstimmen zum Grunde.
- 3) Beim Zinnstein kommt nach Haidinger eine ähnlich aussehende Krystall-Gruppierung vor, die aber nur aus drei Individuen besteht, die durcheinander gewachsen und in welchen also die gegenüberliegenden Seitenflächen des sechsseitigen Prismas parallel sind, was bei der beschriebenen Gruppierung des Rutils natürlich nicht der Fall ist. (*Edinburgh Journal of Science Vol. VIII, p. 59, Pl. 3 Fig. 7.*) Bei dem Rutil habe ich diese Art der Gruppierung nicht gefunden.

von  $1\frac{3}{4}$  Zoll, ist im Ganzen gut ausgebildet und sieht aus wie ein zwei- und einaxiges Scalenoëder mit abgestumpften Seitenkanten Fig. 4. Die Abstumpfungsflächen dieser Kanten  $g$  bilden also ein achtseitiges Prisma, dessen Flächen im Zickzack abwechselnd auf- und niedersteigen, und die Flächen  $a$  des scheinbaren Scalenoëders bilden daran vierflächige Zuspitzungen der Enden, bei denen die Flächen an dem einen Ende auf den einen abwechselnden Kanten, bei dem andern auf den andern gerade aufgesetzt sind. Indessen fand sich bei der Untersuchung, daß der Winkel in den Endkanten überall gleich sind und ungefähr  $114\frac{1}{2}$  betragen, und daß die Zuspitzungsflächen mit den Seitenflächen des achtseitigen Prismas überall Winkel von  $135^\circ$  bilden. Der erste Winkel ist der unter welchem zwei in der Hauptaxe einander gegenüberliegende Flächen des ersten stumpferen Quadratocäters des Rutils, oder an den gewöhnlichen Zwillingskrystallen die einen Flächen der zweiten quadratischen Prismen beider Individuen (in Fig. 2 die Abstumpfungsflächen der Kanten  $\epsilon$  und  $\zeta$ ) gegeneinander geneigt sind, der andere Winkel ist der, unter welchem die Flächen der beiden quadratischen Prismen jedes Individuums ( $a$  und  $g$  Fig. 1) gegeneinander geneigt sind. Außerdem sah ich bei zwei Endkanten dicht neben und parallel mit ihnen eine Nath entlang laufen, wie sie sich öfter bei den Zwillingskrystallen des Zinnsteins findet, wenn an der knieförmigen Biegung, die die Flächen des zweiten quadratischen Prismas bilden, schon eine Fläche des ersten stumpferen Quadratocäters zum Vorschein kommt; diese Endkanten sind also dieselben Kanten, wie die, welche bei der gewöhnlichen Zwillingsverwachsung zwei Flächen von dem zweiten quadratischen Prisma der beiden Individuen gegen einander bilden, und da diese Kanten sich an dem obern und untern Ende achtmal wiederholen, so muß auch der betreffende Krystall eine Gruppe von acht kreisförmig mit einander verwachsener Krystalle seyn, von denen immer je zwei Krystalle zwar nach dem gewöhnlichen Zwillingsgesetze mit einander verbunden sind,



so aber, daß ein Krystall zu gleicher Zeit zu einer obern und untern Endkante gehört. Die Hauptaxen der einzelnen Krystalle können also nicht in einer Ebene liegen, sondern müssen wie die Seitenflächen der Gruppe im Zickzack auf- und absteigen und die Gruppierung ist nun in so fern anders wie bei der vorigen Gruppierung, als das je dritte Individuum mit dem vorhergehenden mit einer Octaëderfläche verbunden ist, die der, der Zwillingssebene der beiden vorhergehenden Individuen nicht gegenüber, sondern ihn seitlich anliegt, also in Fig. 2 nicht parallel der Abstumpfung der Kante  $\gamma$ , die der mit  $\alpha$  parallelen Kante  $\beta$  gegenüberliegt, sondern der Kante  $\delta$ , die ihr zur Seite anliegt.

Dadurch entsteht nun ein solcher Scenoöder-ähnlicher Körper wie Fig. 4 Taf. VIII. Die nach einwärts liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas  $g$  sind ganz verschwunden, da die Flächen des zweiten quadratischen Prismas  $a$ , die den auswärts liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas anliegen, sich so ausgedehnt haben, daß sie oben und unten in einer Spitze zusammenstoßen; was nicht wenig dazu beiträgt, die Erkennung der Gruppe zu erschweren <sup>1)</sup>. Jeder der acht Krystalle, die die Gruppe bilden, zeigt demnach nur drei Flächen, von denen eine,  $g$ , die übrig gebliebene Fläche des ersten quadratischen Prismas ist, und die beiden andern  $a$  die Flächen des zweiten quadratischen Prismas sind. Die erstern acht Flächen bilden die acht Seitenflächen der Gruppe, die sechzehn andern Flächen die acht Zuspitzungsflächen der beiden Enden, da von den Flächen des zweiten quadratischen Prismas jedes Individuums eine Fläche am obern Ende an der einen Seite mit einer Fläche des andern Individuums in eine Ebene, die Zuspitzungsfläche (wie in  $\gamma$  Fig. 6 und 7) zusammenfällt, wäh-

1) Um die Erkennung der Flächen in der Figur zu erleichtern, habe ich in Fig. 5 drei in der Fig. 4 nach vorn liegende Individuen besonders gezeichnet, und diesen die nach innen liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas, sowie die den vordern gegenüber liegenden hintern Flächen hinzugefügt.



rend sie an der andern Seite in einer Kante, der Endkante der Gruppe, zusammenstößt, wie in  $\epsilon$  Fig. 7, und am untern Ende das umgekehrte Verhältniß stattfindet.

Die Seitenkanten und Endkanten, in welchen jedes folgende Individuum mit dem vorgehenden zusammenstößt, wie  $\alpha$  und  $\epsilon$  Fig. 6 und 7 Taf. VIII, sind unter einander gleich; die Winkel in den ersteren betragen  $134^{\circ} 58'$ , in den letzteren  $114^{\circ} 25'$ ; wo aber das achte Individuum mit dem ersteren zusammenstößt, da weichen sie etwas ab, und betragen die ersteren  $135^{\circ} 14'$  ( $\beta$  in Fig. 7 Taf. VIII), die letzteren  $114^{\circ} 36'$  (die  $\zeta$  gegenüberliegende Kante der hintern Seite in Fig. 6 Taf. VIII), und hier fallen auch die Flächen des zweiten quadratischen Prismas nicht in eine Ebene sondern bilden eine schwach einspringende Kante von  $179^{\circ} 48'$  ( $\delta$  in Fig. 7 Taf. VIII). Diese Abweichungen in den Winkeln, die von der Gränze zwischen dem achten und ersten Individuum vorkommen, sind jedoch nur berechnet und lassen sich nicht beobachten, da der Krystall zu groß ist, um mit dem Reflexionsgoniometer gemessen werden zu können, wenn gleich die Flächen in der Regel glatt und so glänzend sind, daß sie recht gute Bilder reflectiren und selbst die Gränze, in der auf einer Fläche zwei Krystalle an einander stoßen, nur an wenigen Stellen zu sehen ist. Auch der schwach einspringende Winkel zwischen dem ersten und achten Individuum ist nicht wahrzunehmen, da eine Zuspitzungsfläche, mit welcher der Krystall wahrscheinlich aufgesessen hatte, gar nicht regelmäsig ausgebildet ist, und auch noch zwei andere Flächen theilweise unvollständig sind <sup>1)</sup>).

Die beiden kreisförmigen Gruppierungen, die beim Rutil vorkommen, unterscheiden sich also von einander durch folgende wesentlichen Eigenschaften: die erste Gruppierung dadurch, daß sie aus sechs Individuen besteht, die in Ebenen an einander gränzen, von denen eine jede mit der andern fol-

1) In einer späteren Sendung, die ich von Hrn. Shepard erhielt, fand sich eine ähnliche Zwillingsgruppe, nur nicht so vollständig ausgebildet. Er war auch glattflächig, zeigte aber die Gränzen zwischen den Individuen recht deutlich.

genden einen Winkel von  $65^{\circ} 35'$  macht, dem Complementswinkel, unter welchen die Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders in der Hauptaxe einander gegenüberliegen, dafs die Axe der Gruppierung einer der Queraxen der Hauptoctaëder der verschiedenen Individuen parallel ist, während die andern Queraxen in der allen Individuen gemeinsamen darauf rechtwinkligen Ebene, einer Fläche des zweiten quadratischen Prismas, liegen.

Die zweite Gruppierung, dafs sie aus acht Individuen besteht, die in Ebenen an einander gränzen, von denen eine jede mit der ihr folgenden Winkel von  $45^{\circ} 2'$  macht, dem Complementswinkel, unter welchem die Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders in den Endkanten gegen einander geneigt sind, und dafs die Axe der Gruppierung einer der Endkanten dieses Octaëders der verschiedenen Individuen parallel ist, während die allen gemeinschaftliche Ebene eine auf dieser Kante senkrecht stehende Fläche ist.

Die Rutilkrystalle von Graves Mount in Georgia sind den Mineralogen schon durch die Beschreibung derselben von Haidinger <sup>1)</sup> bekannt geworden, doch sind darin diese Zwillingskrystalle noch nicht erwähnt. Die Krystalle sind nicht allein durch ihre Gröfse ausgezeichnet, in der erwähnten Sendung von Hrn. Shepard befindet sich ein einfacher Krystall, der eine Höhe von  $3\frac{1}{2}$  Zoll bei  $2\frac{3}{4}$  Zoll Breite und ein Gewicht von 1 Pfund 15,63 Loth hat, sondern wie Haidinger gezeigt hat, auch durch die hemiëdrische Ausbildung des Dioctaëders, dessen Flächen die Endkanten des Hauptoctaëders zuspitzen, wenn sie an diesem untergeordnet hinzutreten. Die übersandten einfachen Krystalle, an welchen sich diese Flächen fanden, waren jedoch an den Enden nicht so regelmäfsig ausgebildet, um ein deutliches Bild von der Endkrystallisation zu geben. Auch das Vorkommen dieser Krystalle hat schon Haidinger beschrieben. Sie finden sich in einem Gemenge von Cyanit und Pyrophyllit eingewachsen, das durch beige-

1) Sitzungsberichte der mathematisch.-naturw. Classe der kais. Akademie d. Wiss. von 1860 Bd. 59 S. 5.

mengt  
hatte  
diesen  
nur k  
Glätte

1.  
2.  
stellt, c  
Flächen  
3.  
beider  
4.  
Mount  
des er  
Grupp  
5.  
gröfser  
einwä  
vorden  
6.  
7.  
8.  
Haupt  
duen  
die b  
Zwill  
9

mengtes Eisenoxydhydrat braun geworden ist. Hr. Shepard hatte auch einige solcher Rutilkrystalle geschickt, die in diesen Mineralien eingewachsen waren; die Krystalle sind nur klein, zeichnen sich aber durch besondern Glanz und Glätte der Flächen aus.

#### Erklärung der Figuren auf Taf. VIII.

1. Rutil, einfacher Krystall.
2. Zwillingsskrystall, wie er besonders beim Zinnstein vorkommt, so gestellt, daß die Hauptaxe in einem Krystalle desselben vertical steht und die Flächen dieses Krystalles den gleichen Flächen von Fig. 1 parallel sind.
3. Derselbe Zwilling so gestellt, daß die Queraxen der Hauptoctaëder, beider Individuen, die bei beiden parallel sind, vertical stehen.
4. Gruppe von acht kreisförmig verbundenen Rutilkrystallen von Graves Mount in Lincoln-County des Staates Georgia, deren Hauptaxe einer Endkante des ersten stumpferen Octaëders von jedem der verschiedenen Individuen der Gruppe parallel ist.
5. Die drei vordern Individuen der Gruppe Fig. 4 besonders und etwas größer gezeichnet mit Hinzufügung der in dieser Gruppe fortgefallenen nach einwärts liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas, sowie der den vordern gegenüber liegenden Flächen.
6. Verticale Projection der Krystallgruppe Fig. 4, vordere Seite.
7. Horizontale Projection der Krystallgruppe Fig. 4.
8. Gruppe von sechs kreisförmig verbundenen Rutilkrystallen, deren Hauptaxe einer der Queraxen der Hauptoctaëder der verschiedenen Individuen parallel ist. Die Hauptaxe der Gruppe hat also dieselbe Stellung, wie die beiden parallelen Queraxen der Hauptoctaëder der Individuen in dem Zwillinge Fig. 3.
9. Horizontale Projection der Gruppe Fig. 8.

# IX. Ueber das Hörbarmachen von Beitönen durch Interferenz; von H. W. Dove.

(Auszug aus d. Monatsbericht. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Febr. 1860.)

Von gleichzeitig erregten Tönen ungleicher Stärke können die schwächern, deren geringe Intensität ihre Vernehmbarkeit verhindert, auf eine doppelte Weise hörbar gemacht werden, entweder dadurch, daß man die schwächern durch Mittönen anderer Körper verstärkt, oder dadurch, daß man die Intensität der stärkern vermindert. Das Mittönen veranlaßt, daß unter dem Einfluß des Tagesgeräusch an das Ohr gehaltene Muscheln, ebenso Röhren von einer bestimmten Länge und Weite, einen Ton von bestimmbarer Höhe hören lassen, weil von den das Geräusch zusammensetzenden Tönen eben nur die von bestimmter Höhe verstärkt werden. Die ersten diese Erklärung bestätigenden Versuche finden sich in der Weber'schen Wellenlehre S. 521. Dieses Mittels hat sich neuerdings Helmholtz in seinen schönen Untersuchungen über die Klangfarbe der Vocale bedient, um die Obertöne musikalischer Töne herauszuhören, indem er nämlich Glaskugeln mit zwei Oeffnungen als Resonatoren an das eine Ohr setzt, während das andere Ohr verschlossen wird.

Des anderen Mittels, nämlich das der Schwächung des stärkern Tones, hat sich in Beziehung auf das Tagesgeräusch Savart bedient. Er bemerkte, daß wenn man sich während eines Geräusches einem Gegenstand nähert, welcher, wie z. B. eine Mauer, dasselbe zurückzuwerfen im Stande ist, aus diesem Geräusch ein Ton hervortritt, dessen Höhe mit zunehmendem Abstand des Ohres von dem reflectirenden Körper allmählich tiefer wird, bei abnehmenden hingegen höher. Die bei gemessenen Abständen wahrgenommenen Töne entsprechen der Annahme einer Interferenz der vom tönenden Körper ausgehenden und der von der Mauer reflectirten Wellen einer aus der Tonhöhe folgenden Wel-

lenlä  
dem  
feren  
und  
nung  
Beit  
aufg  
blers  
3½ S  
Grun  
Octa  
Vorl  
höhe  
den  
bela  
Octa  
syste  
die  
dies  
wo  
sem  
best  
wird  
nebe  
Lini  
weit  
zont  
hine  
hene  
heru  
Zink  
sche  
wen  
Her

lenlänge. Es schien mir nun wahrscheinlich, daß das bei dem Geräusch sich erfolgreich zeigende Princip der Interferenz auch bei musikalischen Tönen sich bewähren würde, und daß es dadurch möglich werden würde, ohne Bewaffnung des Ohres mit einem Resonator gleichzeitig Vielen die Beitöne hörbar zu machen.

Auf einen mittönenden Kasten wurden zwei Stimmgabeln aufgeschraubt, von denen die eine das tiefere A der Scheiblerschen Scale gab, die andere mit jener Schwebungen von  $3\frac{1}{2}$  Sekunden Dauer machte. Jede für sich tönend zum Grundton angeregt, liefs keine Spur der mittönenden höhern Octave hören, auf deren nicht hörbares aber nothwendiges Vorhandenseyn mich andere Versuche geführt hatten. Die höhere Octave trat aber vollkommen deutlich hervor in den Momenten, wo die Schwebungen gebenden Stimmgabeln ihren Grundton unhörbar machten.

Das abwechselnde Hervortreten der tieferen und höheren Octave entspricht den rothen und blauen Ringen eines Ring-systems, welches in einer violetten Beleuchtung erzeugt wird, die bei prismatischer Analyse in Roth und Blau zerfällt. Bei dieser kommen aber auch schwarze Ringe vor, d. h. Stellen, wo beide Farben durch Interferenz verschwinden. Der diesem entsprechende akustische Versuch ist folgender.

Zwei Kasten, welche Marloy'sche Stimmgabeln zu tragen bestimmt sind, die einander, wenn eine zum Tönen erregt wird, aus der Entfernung zum Tönen bringen, wurden so neben einander gestellt, daß ihre Längenaxen in eine gerade Linie fielen, ihre einander zugekehrten Oeffnungen aber so weit von einander abstanden, daß die abgeschraubte horizontal gehaltene Stimmgabel von oben so in die Oeffnung hinein bewegt werden konnte, daß die über einander stehenden Zinken in eine lothrechte Ebene fielen. Bei Annäherung der Gabel tönten die Kasten zuerst mit der die Zinken äußerlich berührenden Luft, dann durch die zwischen den Zinken befindliche. Da nun diese sich verdichtet, wenn jene sich verdünnt und umgekehrt, so tritt bei dem Herabbewegen der Stimmgabel ein Punkt ein, wo der er-

regte Ton verschwindet. Dieser Gegensatz der innern und äußern Luft findet in gleicher Weise für den Grundton und seine Beitöne statt. Schlägt man daher die Stimmgabel so an, daß mit dem Grundton einer oder mehrere Obertöne laut mitklingen, so verschwinden sämmtliche an der Stelle, wo der Grundton unhörbar wird.

Die Anwendung der Interferenz ist ein geeignetes Mittel um andere Eigenthümlichkeiten des Tones auch für Ohren, welche geringe Unterschiede der Tonhöhe nicht zu beurtheilen vermögen, bemerkbar zu machen.

W. Weber hat gezeigt, daß ein und dieselbe Saite, abgesehen von allen Flageolettönen, nicht bloß einen Grundton giebt, sondern zwei und vielleicht mehrere, die direct nicht beobachtet werden können. Seebeck hat dann die Ansicht ausgesprochen, daß dieß möglicher Weise bei den Saiten nicht von der Zusammenwirkung der Streifigkeit und Spannung herrühre, sondern davon, daß der Querschnitt der Saite nicht kreisförmig sey, hierbei also die Erscheinungen sich geltend machen, welche neuerdings in den Lichtlinien mit glänzenden Knöpfen versehener elastischer Federn, deren Querschnitt nicht quadratisch, hervortreten. Die Bedingung eines solchen nicht quadratischen Querschnitts ist in der Regel bei den Stimmgabeln erfüllt. Erregt man daher diese, wenn sie auf einen Resonanzboden aufgeschraubt sind, durch Streichen mittelst eines Violinbogens, so verändert man häufig unwillkürlich (oder kann es absichtlich) die durch die Zinken und den Violinbogen bestimmte Streichungsebene und giebt dadurch zu zwei etwas verschiedenen Schwingungssystemen Veranlassung. Erzeugt man nun mit einer so tönenden Stimmgabel durch eine andere ihr in der Höhe nahestehende zweite Schwebungen, so erhält man zwei Intervalle der Hörbarkeit, welche sich in ihrer Dauer etwas unterscheiden. In einem solchen Falle kann dann die im Moment der Stille sonst hervortretende höhere Octave vollständig verschwinden gegen den stärkern vom Grundton etwas verschiedenen tiefen Ton. Man hört dann die Schwebung im Maximum der Stärke als eine doppelte,

d. h.  
dern  
Sche

Br  
bei  
einig  
ein  
henl  
etwa  
kohl  
Blat

dam  
stall  
stall  
nete  
bind  
läuf  
uns  
stof  
B

d. h. die Intensitätscurve nicht als eine einfach convexe sondern als eine Curve mit einer Einbiegung am convexen Scheitel.

---

**X. Vorläufige Notiz über Iodstickstoff;**  
*von Dr. C. Stahlschmidt.*

---

**B**ringt man Iodstickstoff mit Iodmethyl zusammen, so tritt bei einigermaßen erheblichen Massen Erwärmung ein. Nach einiger Zeit bildet sich eine braune Flüssigkeit, aus der sich ein pulverförmiger Körper ausscheidet. Bei weiterem Stehenlassen bilden sich Krystalle desselben Körpers, welche etwas dunkel gefärbt sind, sich schwer in kochendem Alkohol lösen und aus dieser Lösung in gelben speerförmigen Blättchen herauskrystallisiren.

Die ursprüngliche braune Mutterlauge liefert beim Abdampfen neue Mengen der gelben Substanz. Zuletzt krystallisirt aus derselben ein zweiter Körper heraus. Die Krystalle desselben sind grün und besitzen einen ausgezeichneten Glanz. Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen bin ich noch beschäftigt und enthalte mich vorläufig jeglicher Vermuthung. Wahrscheinlich werden sie uns einen Beitrag zur Feststellung der Formel des Iodstickstoffs liefern.

Berlin den 25. März 1862.

---

# **XI. Bemerkungen über den Pulshammer; von G. Scoppewer,**

Oberlehrer an der Ritterakademie zu Brandenburg a. d. Havel.

Das kleine Instrument, welches unter dem Namen »Pulshammer« in den physikalischen Cabinetten aufbewahrt wird, ist seiner Einrichtung nach bekannt genug, da die gewöhnlichen Lehrbücher der Physik seine Beschreibung hinreichend geben. Eben so ist bekannt, daß der Gebrauch des fraglichen Instrumentes der seyn soll, die in demselben enthaltene Flüssigkeit durch die Wärme der Hand zum Sieden zu bringen. Es heisst z. B. darüber im physikalischen Lexicon von Marbach und Cornelius: »Hält man die Röhre horizontal und die Kugeln nach oben gerichtet, während sich der Weingeist in jeder Kugel etwa zur Hälfte befindet, so wird die Flüssigkeit, wenn man die eine Kugel mit der Hand umschliesst, sich nach der andern bewegen und heftig zu sieden beginnen.« Die Sache hat ihre Richtigkeit, nur ist an ein »Sieden« hier nicht zu denken.

Allerdings strömt die Flüssigkeit bei der oben bezeichneten Lage und Füllung aus der Kugel, welche in der Hand gehalten wird, vollständig nach der andern hinüber und geräth unmittelbar darauf in eine lebhafte, wallende Bewegung. Diese Bewegung dauert bei unveränderter Lage der Hand eine Weile gleichmäfsig fort, wird allmählich schwächer und hört endlich ganz auf, indem die Flüssigkeit wieder in die wagerechte Verbindungsröhre zurücksinkt und dann an einer bestimmten Stelle fast still steht. Aber bei genauer Beobachtung der wallenden Bewegung ist nicht zu verkennen, daß der Grund derselben in nichts weiter liegt, als in dem Ueberströmen der in einer Kugel erwärmten und dadurch ausgedehnten Luft nach der andern Seite. Zuerst treibt die Luft die Flüssigkeit vor sich her, und zwar, wenn man die Kugel hält, mit solcher Heftigkeit, daß dieselbe in einem Bogen sich über das Niveau der Flüssigkeit auf der



andern Seite erhebt. So wie der letzte Tropfen Flüssigkeit in die zweite Kugel übergetreten ist, folgen Luftblasen, deren Aufsteigen eine stoßweise Erschütterung der Flüssigkeit zur Folge hat. Hält man das Instrument so weit schief, daß die Oeffnung der zuführenden Röhre nur noch wenig unter dem Niveau der Flüssigkeit bleibt, so sieht man nicht nur die Luftblasen auf ihrem ganzen Wege sehr deutlich, sondern auch den übrigen Theil der Flüssigkeit in Ruhe bleiben. Die durch die Hand erwärmte Luft kühlt sich bei und nach ihrem Durchgange durch die Flüssigkeit zwar ab, häuft sich aber allmählich über der Flüssigkeit so weit an, daß sie bei ihrer Zusammendrückung der ausdehnenden Kraft der Wärme auf der andern Seite immer mehr das Gleichgewicht hält, und da die Temperatur der Luft auf der Seite der Hand endlich ziemlich constant wird, stellt sich auf beiden Seiten ein beständiger, gleichmäßiger Druck her und die Flüssigkeit bleibt in Ruhe, während sie sich zum größern Theile in der kalten Kugel und zum kleineren in der Röhre befindet.

Dafür, daß man es bei dem vorliegenden Experimente nicht mit einem Sieden zu thun habe, spricht auch noch Folgendes:

1) Umschließt man die Kugel nicht mit der Hand, sondern legt bloß einige Finger auf den Theil des Glases, welcher die über der Flüssigkeit befindliche Luft umschließt, so daß die Wärme der Hand zunächst nur der Luft, nicht der Flüssigkeit zu Gute kommt, so treten dieselben Erscheinungen ein, allerdings etwas später, aber doch so früh, daß an eine wesentliche Erwärmung der Flüssigkeit nicht gedacht werden kann.

2) Läßt man die Flüssigkeit ganz in eine Kugel überlaufen und nimmt dann die leere in die Hand, so beginnt die wallende Bewegung augenblicklich und mit Heftigkeit, trotzdem daß die Hand nun ganz gewiß bloß die Luft erwärmt hat.

3) Nimmt man, während die Flüssigkeit wieder auf beide Seiten gleichmäßig vertheilt ist, das genau wagerecht

gehaltene Verbindungsrohr in die Hand oder in beide Hände, so bleibt alles in Ruhe.

4) Dreht man das Instrument in der Art um, daß die Röhre wieder horizontal bleibt, die Kugeln aber nach unten hängen und nimmt nun eine derselben in die Hand, so bleibt die Flüssigkeit in Ruhe.

5) Es scheint überhaupt unmöglich zu seyn, auf die gewöhnliche Art der Luftverdünnung (Kochen der Flüssigkeit und Verschluss des Gefäßes während des Kochens) den Luftraum so weit zu evacuiren, daß die Wärme der Hand hinreichend wäre, die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen; wenigstens gelingt der Versuch mit einer Kochflasche nicht; und wenn er mit dieser nicht gelingt, kann er auch beim Pulshammer nicht gelingen, dessen zweite Kugel für die zu entscheidende Frage vollständig überflüssig ist und nur zum Irreleiten gedient hat.

6) Endlich kann man sich durch die Anwendung einer Spirituslampe leicht davon überzeugen, daß die Erwärmung, welche am Pulshammer nothwendig ist, um ein wirkliches Sieden zu Stande zu bringen, die Wärme der Hand (etwa  $27^{\circ}$  R.) merklich übersteigt.

Es mag hierbei noch auf eine Nebenerscheinung aufmerksam gemacht werden. Wenn man bei der zuerst gegebenen Haltung des Pulshammers die Flüssigkeit aus der Kugel in der Hand nach der andern hinüber getrieben hat und die wallende Bewegung dort beginnt, fühlt man in der die erste Kugel haltenden Hand plötzlich eine ganz merkwürdige Erkältung der Handfläche. Anfangs nämlich, wenn die erwärmte Luft die Flüssigkeit durch die enge Röhre schiebt, kann sie sich nur langsam ausdehnen; sobald aber die ersten Luftblasen unmittelbar in die zweite Kugel treten können, geht die Ausdehnung der Luft rascher vor sich und deshalb sinkt die Temperatur.

Wenn es nun nach dem Vorhergehenden feststeht, daß der Pulshammer bei seinem gewöhnlichen Gebrauch und seiner gewöhnlichen Construction nicht ein Sieden der Flüssigkeit bei geringer Wärme und vermindertem Luftdruck,

sondern nur die Bewegung der ausgedehnten Luft zeigt, so entsteht die Frage: Welche Rolle spielt denn überhaupt noch die Luftverdünnung? Treten alle Erscheinungen dann noch eben so ein, wenn man über der Flüssigkeit den vollen atmosphärischen Druck hat? Die Versuche ergeben darüber Folgendes.

Wenn man den Pulshammer mit Flüssigkeit und Luft gefüllt hat, ihn dann horizontal, die Kugeln nach oben hält und die Flüssigkeit auf beide Seiten vertheilt, so vermag man allerdings nicht mit der Wärme der Hand die ganze Flüssigkeit nach der andern zu treiben, um dort eine wallende Bewegung hervorzubringen; allein eine Bewegung findet statt, die erwärmte Luft giebt wenigstens einen Theil ihrer Füllung an die andere ab, und wenn zufällig Luftblasen im Verbindungsrohr waren, so steigen dieselben durch die Flüssigkeit in die Höhe, wenn auch in kleinern Mengen und größeren Intervallen, als wenn die Luft verdünnt wäre. Erwärmt man aber die erste Kugel nicht mit der Hand, sondern mit der Lampe, so tritt genau dieselbe Erscheinung, wie sie anfangs beschrieben wurde, ein, und zwar bei einer Temperatur, welche weit vom Siedepunkte der Flüssigkeit entfernt ist, so dafs auch hier über die Ursache der wallenden Bewegung ein Zweifel nicht stattfinden kann. Dafs in diesem Falle eine höhere Temperatur nöthig wird, um dieselbe Erscheinung zu Stande zu bringen, liegt in dem größeren Widerstande, welchen die dichtere Luft in der kalt gebliebenen Kugel der Zusammendrückung entgegensetzt.

## XII. *Fluorescenz der Wärme;* *von Dr. O. Dammer.*

Der Fürst zu Salm-Horstmar hat in diesen Annalen (1861 No. 5) an die bekannte, schon von Melloni entdeckte, Thatsache erinnert, daß die Sonnenstrahlen durch klares Eis hindurchgehen, ohne dasselbe zu schmelzen, dann aber, von einem Baumstamm zurückgeworfen, den Schnee, auf welchen sie nun fallen, schmelzen. Wenn hier eine Veränderung in der Wellenlänge der Wärmestrahlen eintritt, so scheint mir ein Gleiches folgender Erscheinung zu Grunde zu liegen.

Ein Waldweg bei Leipzig war in diesem Winter überschwemmt worden, auf dem Wasser schwammen in großer Zahl Eichenblätter, welche, als Frost eintrat, in der ersten sich bildenden dünnen Eisschicht an der Oberfläche festgehalten wurden. Der Frost hielt an und bald war das etwa einen halben Fuß hoch stehende Wasser durchweg in Eis verwandelt. Später wurde die Witterung milder und an klaren Tagen wirkte die Februarsonne schon recht kräftig ein. An einem solchen Tage fand ich auf der beschriebenen Eisfläche, welche von der Sonne warm beschienen wurde, unter jedem Blatt eine Höhlung, die durch die ganze Eisschicht sich fortsetzte und genau die Form des Blattes wiederholte, wie wenn man mit einem Ausstecher von der Form des Eichenblattes das Eis durchstochen und die ausgestochene Masse fortgenommen hätte; das Blatt aber lag, wo es ursprünglich gelegen, an der Oberfläche der Eisdecke, und verschloß die ausgethaute Höhlung so vollständig und genau, wie ein künstlich dazu gefertigter Deckel. Die kleinsten Einbuchtungen des Blattrandes waren bis zuletzt scharf ausgeprägt, die Höhlung aber nahm nach unten etwas an Größe zu, so daß der Boden ein etwas größeres Eichenblatt hätte bilden können, aber mit einer dem oberen Blatt genau entsprechenden Randbildung.

Eine ähnliche Beobachtung, die er vor mehreren Jahren gemacht, hatte mir kürzlich Hr. Prof. Rossmäfsler mitgetheilt; etwas Ueberraschenderes aber fand ich ganz in der Nähe. Auf den ersten Frost nämlich, welcher die auf dem Wasser schwimmenden Blätter in der sich bildenden Eiskecke hatte festfrieren lassen, war hier ein Steigen des Wassers, dann aber wieder Frost gefolgt, so dafs die Eisbildung fort dauerte und bald die ganze Wassermasse mit jener Eiskecke, die die Blätter enthielt in der Mitte, erstarrte. Hier nun fand sich unter dem Einflufs der thauenden Sonnenstrahlen die über den Blättern liegende etwa einen Zoll dicke klare Eisschicht unverändert, unter den Blättern aber jene oben beschriebenen Höhlungen ganz scharf ausgeprägt, wie in dem ersten Fall. Und hier glaube ich liegt ein ganz ähnlicher Fall, wie der von Melloni entdeckte, vor, welchen der Fürst zu Salm-Horstmar erwähnt.

---

**XIII. *Ueber einige merkwürdige Erscheinungen  
bei dem Gewitter vom 26. April 1862;  
von J. Schneider in Düsseldorf.***

---

Unter den zahlreichen Gewittern während der Monate März und April d. J. zeichnete sich das am 26. April Abends 9 Uhr über den Horizont von Düsseldorf heraufgestiegene durch die Häufigkeit und Mannichfaltigkeit seiner Blitze besonders aus; es ist als das erste Sommergewitter dieses Jahres anzusehen, während die früheren entschieden den Charakter von Wintergewittern trugen. Bei seiner langen Dauer von mehr als einer Stunde, in welcher die Entladungen sehr rasch einander folgten, bot es dem Studium der verschiedenen Formen des Blitzes, worüber noch manche Unsicherheit herrscht, die günstigste Gelegenheit: vorläufig

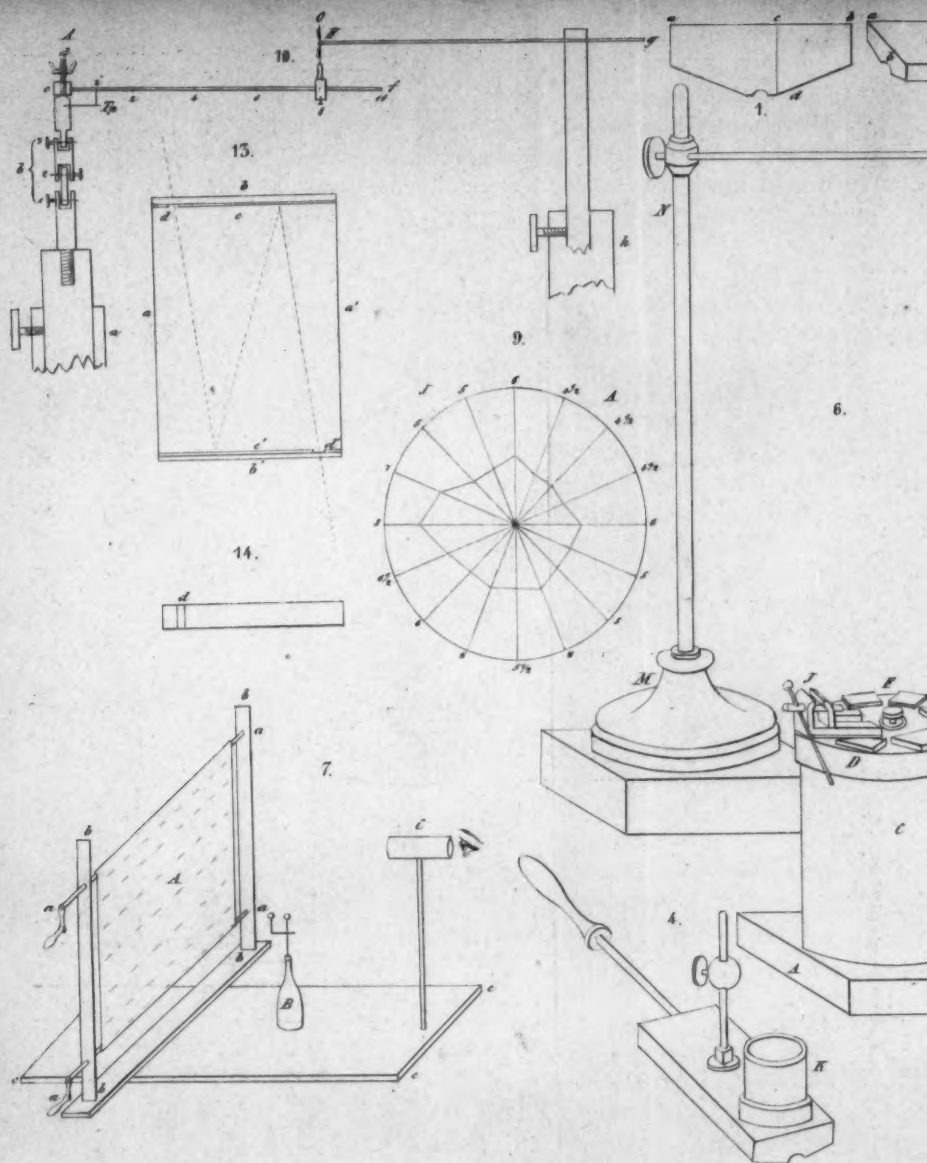
beschränke ich mich auf die Mittheilung einiger Erscheinungen, die mir bis dahin unbekannt geblieben waren.

1. Bevor das Gewitter den Horizont überschritten, zeigte sich in der Gegend des Himmels, wo die Reflexblitze (das Wetterleuchten) am häufigsten, eine zwar schwache, aber auf dem dunkeln Hintergrunde deutlich wahrnehmbare *Erleuchtung der Luft*: diese strahlige Helligkeit dauerte ununterbrochen und unverändert so lange an, bis das Gewitter in eben diese Gegend heraufgestiegen war.

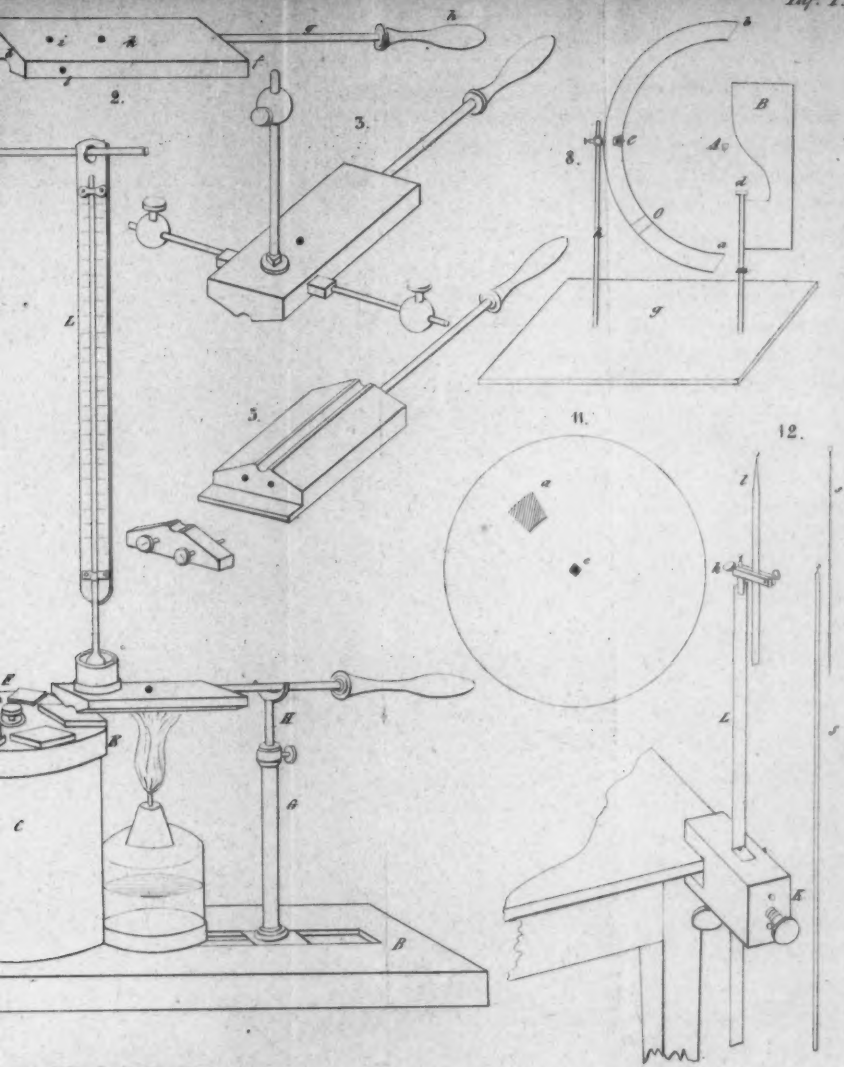
2. Ein scheinbar beinahe senkrecht herabfabrender *Lilienblitz*, der etwa  $25^{\circ}$  am Himmel einnahm, *verschwand nicht plötzlich, sondern erlosch allmählich*; das Licht blieb nämlich nicht in allen Theilen gleichmäÙig, sondern wurde allmählich in der Art schwächer, daß der Strahl abwechselnd hellere und dunklere Partien zeigte, die nach und nach erloschen, bis nur mehr einzelne getrennte Fünkchen blieben, die zuletzt verglommen; die ganze Dauer betrug mindestens eine Sekunde. Das Phänomen erinnerte mich an eine Beobachtung Munke's (Gehler, Bd. I, S. 1000), welcher einen solchen Blitzstrahl »in lauter kleine Kugeln sich auflösen« sah.

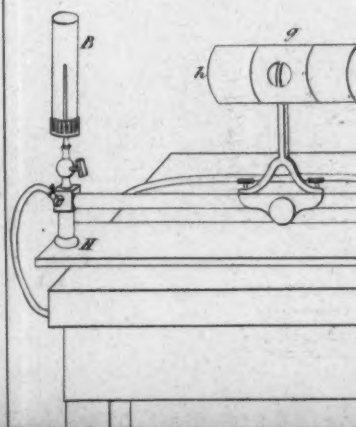
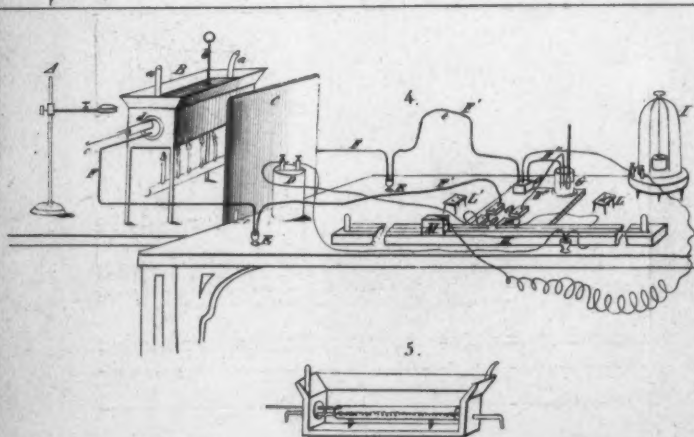
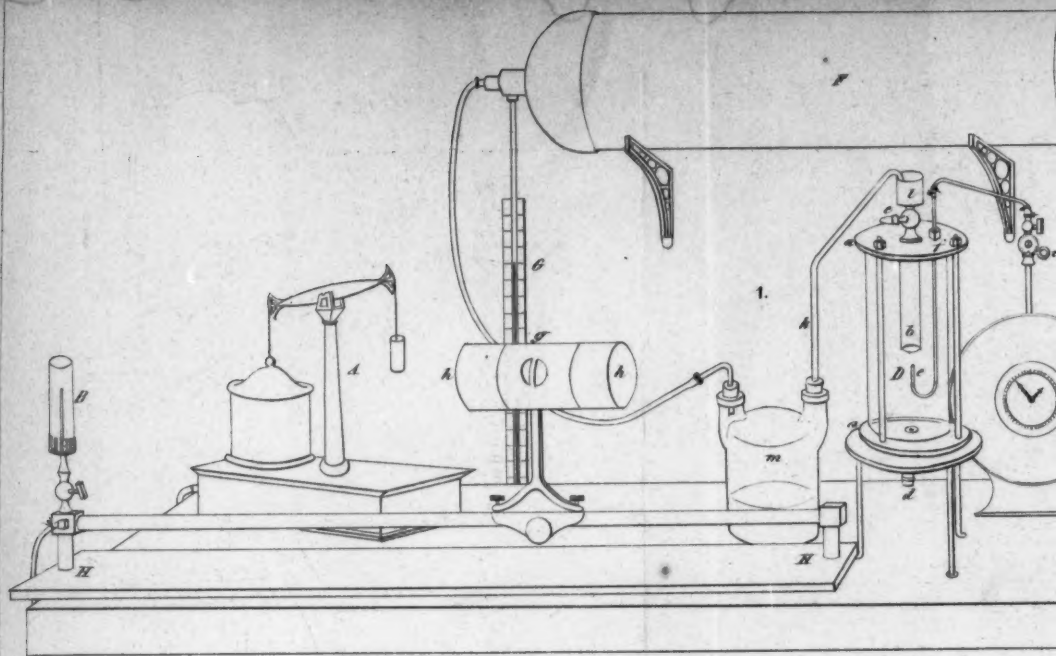
3. Als sich das Gewitter bald nach 10 Uhr verzogen, bedeckte sich der Himmel mit vielen, sehr dünnen cirrusartigen Wölkchen, durch welche selbst die kleineren Sterne noch gut sichtbar waren; *diese Wölkchen leuchteten sämmtlich mit einem weißlichen Lichte*. Im Osten blitzte es anhaltend, und das leuchtende Gewölk konnte über eine halbe Stunde beobachtet werden, bis es durch dichtere Wolken, welche nach und nach darunter herzogen, größtentheils verdeckt wurde. Bekanntlich sind solche sehr feine leuchtende Wölkchen nicht selten auch bei Nordlichtern wahrgenommen worden.











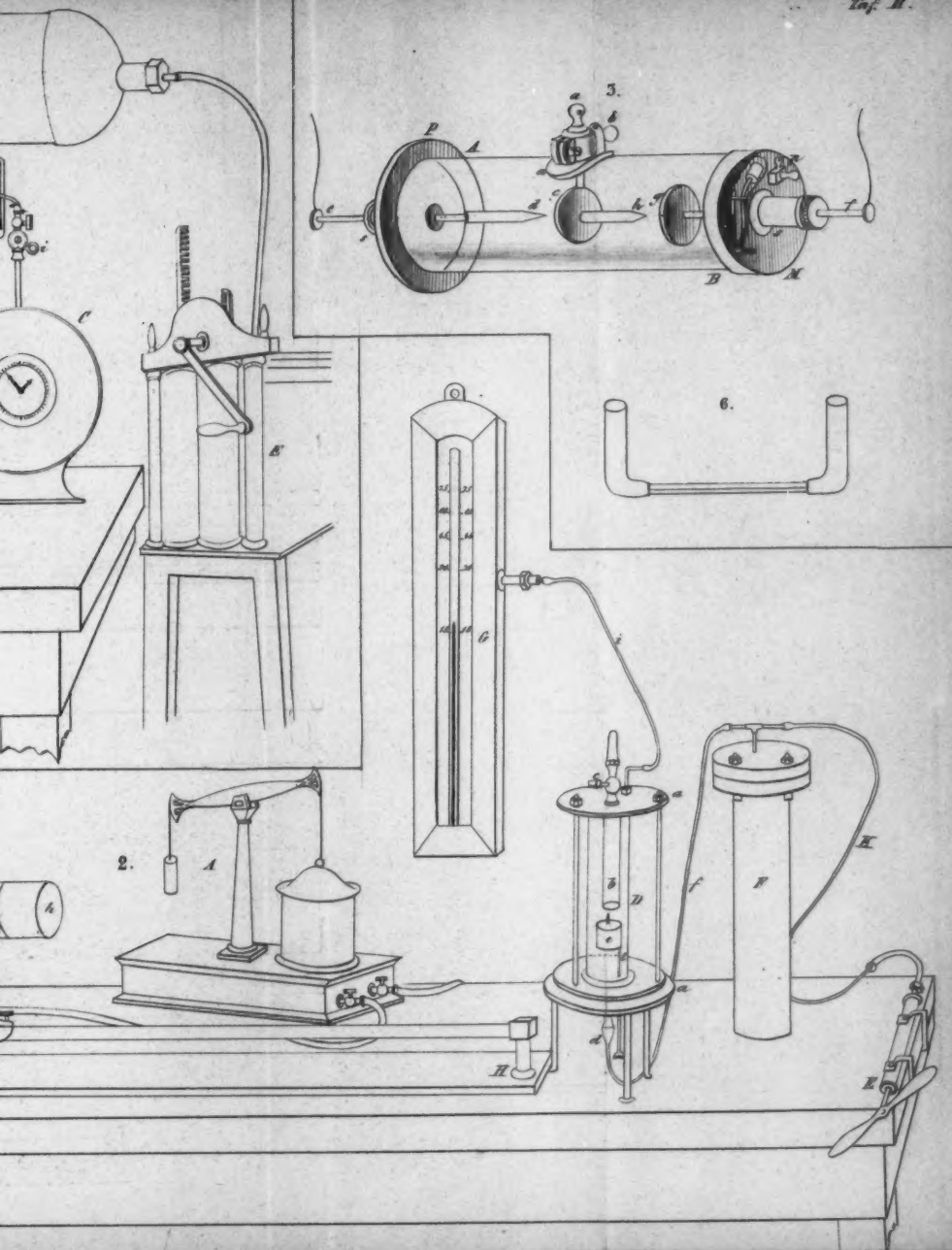
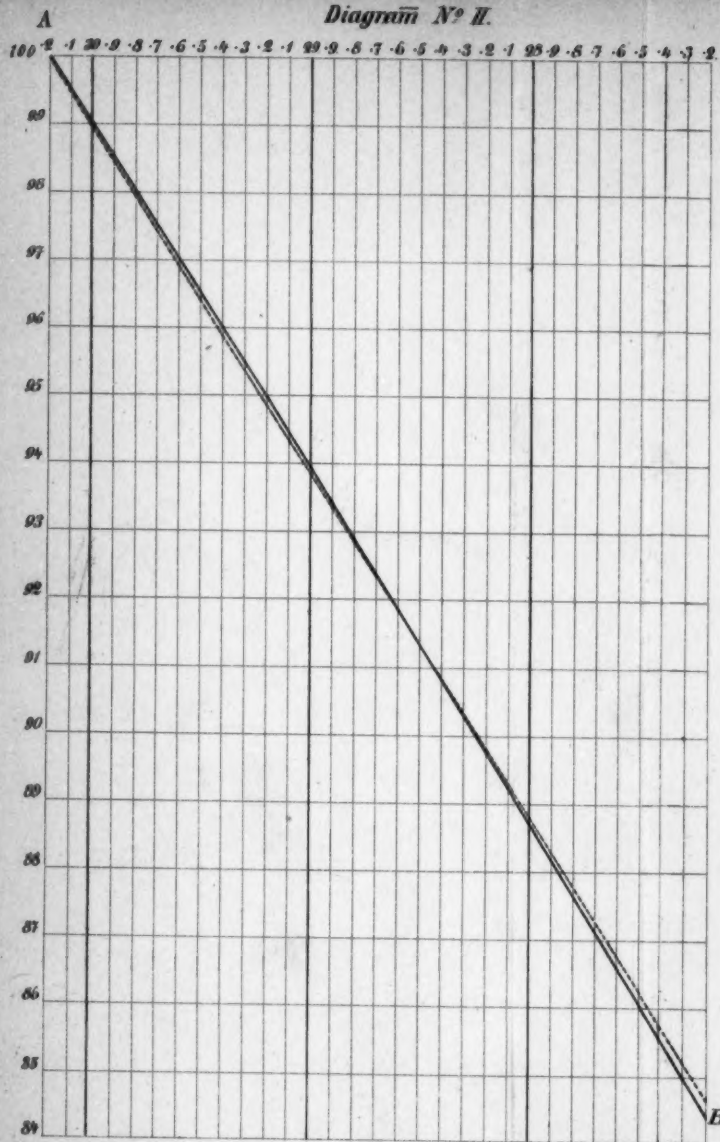


Diagram N<sup>o</sup> II.



A. Schütz. 1888.

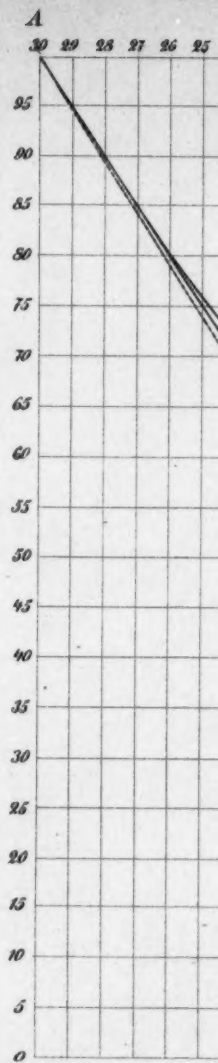
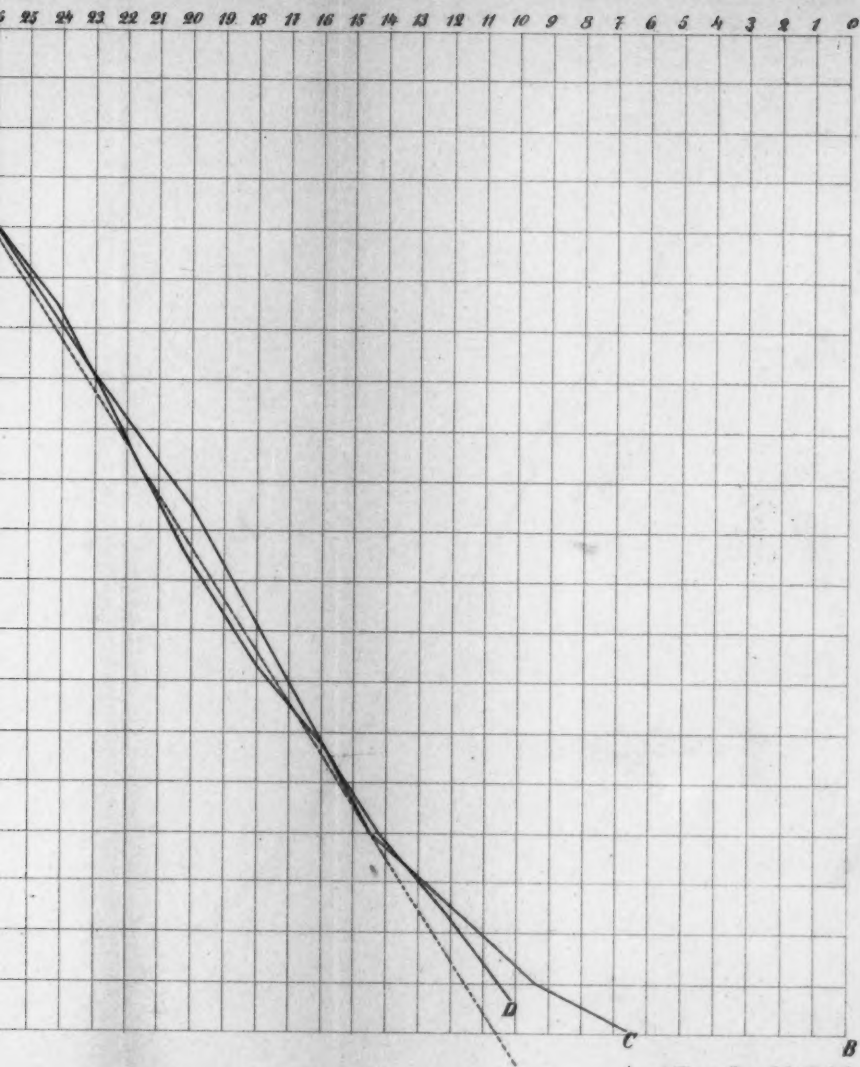


Diagram N° I.

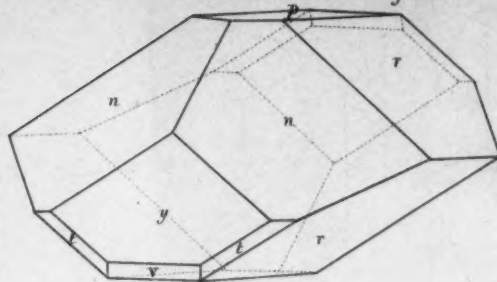
Taf. III.



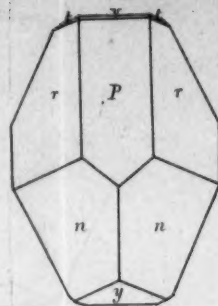
Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 115. St. 2.

*Titanit von Laach.*

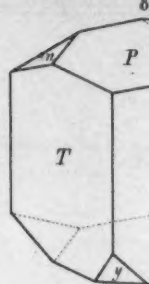
1a. Einfacher Krystall.



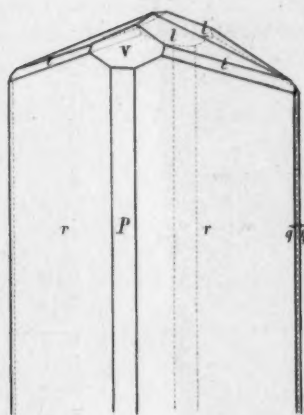
1b.



Selensaures N

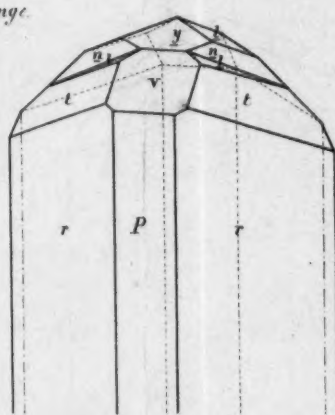


2a.



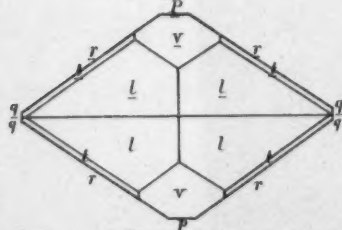
Zwillinge.

3a.

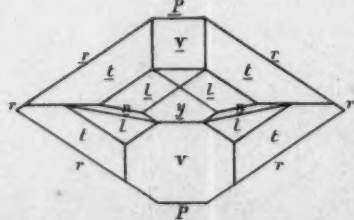


Zwillingsgrenze auf r.

2b.

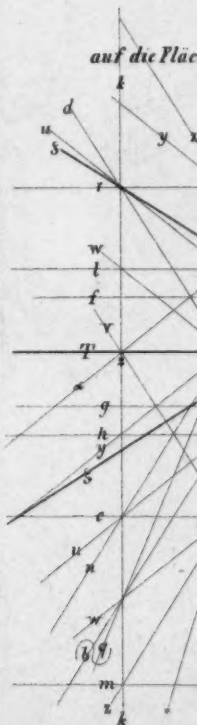


3b.

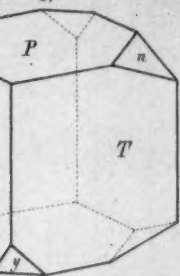


Lith. von A. Henry in Bonn.

auf die Plac







5b.

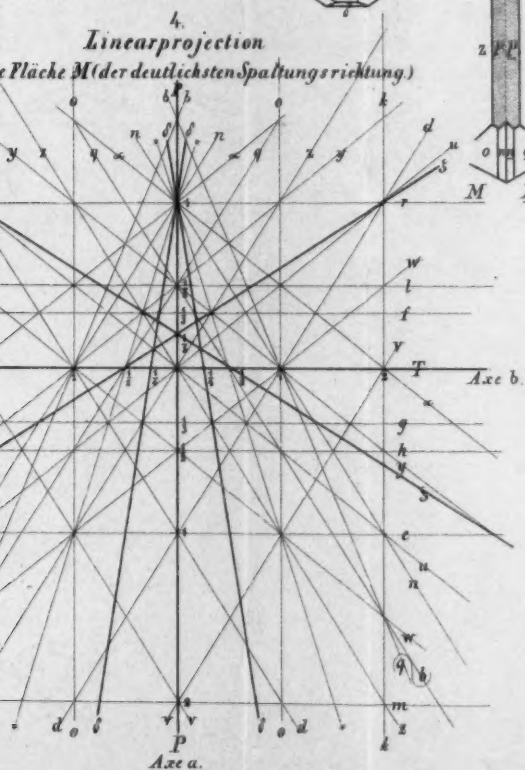
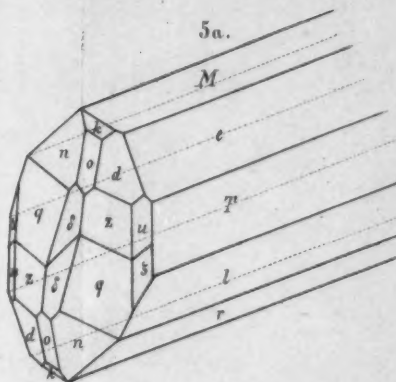


Epidot aus dem Zillerthal.

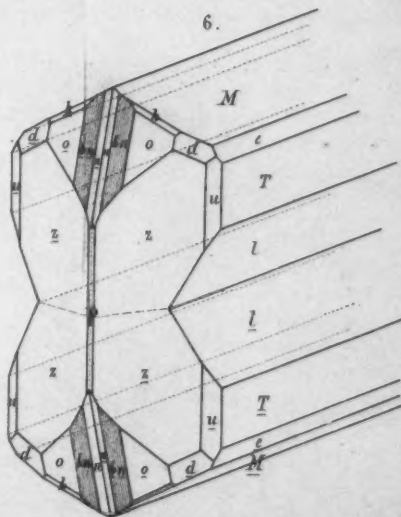
Taf. IV.



5a.



6.



1.  
Wässrige Pikrinsäurelösung.

Farblos.	Wasser.
Pikrins. gelb.	Pikrinsäure.

2.  
Alcoholische Lösung von Pikrinsäure u. Curcuma.

<i>Unverändert.</i>	<i>In verdünnte Kalilösung getaucht:</i>	
<i>Farblos.</i>	<i>Alcohol.</i>	
<i>Pikrins. gelb.</i>	<i>Pikrins.</i>	<i>Farblos.</i>
<i>Curcuma gelb.</i>	<i>Curcuma</i>	<i>Braun.</i>

3.  
Wässrige Lösung von Pikrinsäure u. Indigischwefelsäure.  
Erstere im Ueberschuss.

Farblos.	Wasser.
Farblos.	Verdünnt.
Pikrins. gelb.	Pikrinsäure.
Grün.	Pikrinsäure u. Indigischwefelsäure.

7.  
Alcoholische Lösung von Fuchsin u. zwar  
a. reinem cristallisirtem. b. gewöhnlichem des Handels.

Farblos.	Alcohol.	Gelb.	Pikrinsäure.
Dunkel braunroth.		Orange.	Pikrinsäure u. etwas Fuchsin.
Gold schimmernd.	Fuchsin	Rosaviolett.	
Fuchsinroth.		Dunkel rosaviolett.	Fuchsin

8.  
Alcoholische Lösung von cristallisirtem Fuchsin u. einer Spur von Pikrinsäure.

Farblos.	Alcohol.
Farblos.	Pikrinsäure.
Sehr helles Rosa.	Alcohol.
Dunkel braunroth.	Fuchsin
Rosa.	

12.  
Wässrige Murexidlösung.

Farblos.	Wasser.
Rosa.	
Purpurroth.	Murexid

13.  
Verdünnte alcoholische Lösung eines Gemisches von Azur u. Murexid.

a. Unverändert. b. In verdünnte Salzsäure getaucht. c. In verd. Kalilösung getaucht

Farblos.	Alcohol.	Farblos.
Rosa.		
Purpurroth.	Murexid.	
Violettblau.	Azurine mit etwas Murexid.	Mittelblau.
Dunkel violettblau.		Sehr dunkelblau.

Farblos.
Rosa.
Violettblau.
Dunkelblau.
Sehr dunkelblau.



4. Wässrige Lösung von Pikrin. Wässrige Lösung von viel Wässrige Lösung von viel  
säure u. Indigschwefelsäure. Murexid u. wenig Pikrinsäure. Pikrinsäure u. wenig Murexid.  
Letzere im Ueberschuss.

Wasser:	Farblos.	Verdünnte Schwefels.
Verdünnte Schwefels.	Pikrins. Gelb.	Pikrinsäure.
Pikrinsäure.	Dunkel blaugrün mit sehr starkem Stich ins Blaue.	Pikrinsäure u. viel Indigschwefels.

Farblos.	Wasser:
Pikrins. Gelb.	Pikrinsäure.
Purpurroth.	Murexid.

Farblos.	Wasser:
Pikrins. Gelb.	Pikrinsäure.
Stark Gelbroth.	Viel Pikrin: säure u. wenig Murexid.

9. Alcoholiche Lösung von  
crystallisirtem Fuchsin u.  
viel Pikrinsäure.

Pikrins. Gelb.	Pikrinsäure.
Dunkel Braunroth:	Fuchsin u. Pikrin- säure.

10. Alcoholiche  
Azulinelösung.

Farblos.	Alcohol.
Rosa- Sehr dunkelblau.	Fuchsin ?
Azulineblau.	Azuline.

\* mit stark violetterm Stich.

11. Alcoholiche Lösung von  
viel Azuline u.  
wenig rohem Fuchsin.

Pikrins. Gelb.	Pikrinsäure.
Rosa- Braunroth.	Fuchsin.
Sehr hell violett.	Fuchsin. enthält auch etwas Fuchsin.
Azulineblau.	Azuline.

Azuline u. Murexid.  
d.

In verd. Ammoniak getaucht,

Farblos.
Rosa.
Violettblau.
Sehr dunkelblau.

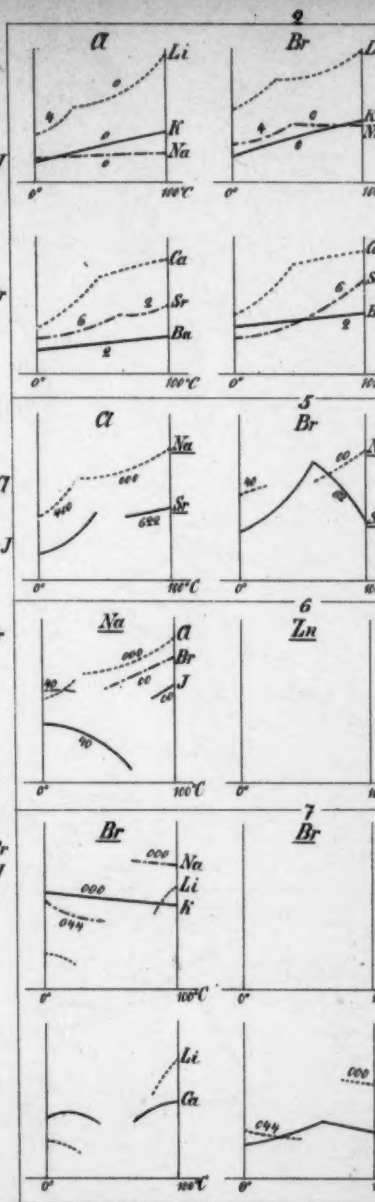
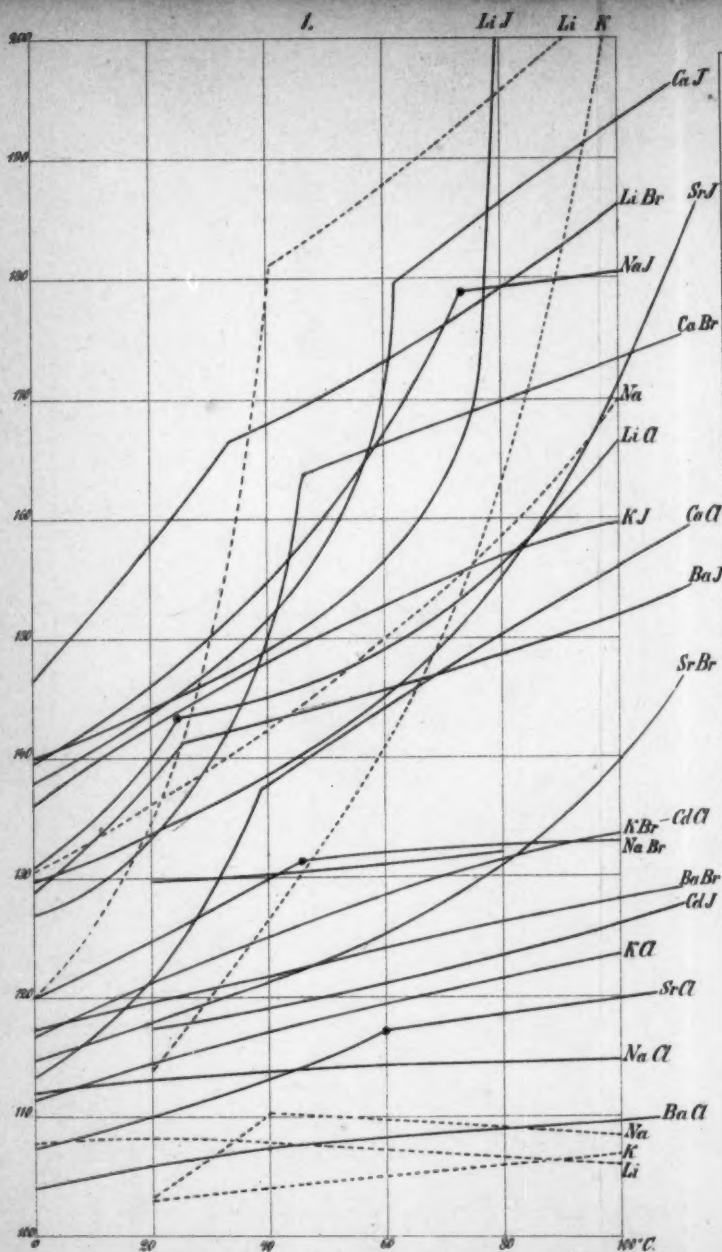
Gemisch einer alcoholiche Azulinelösung u. einer  
wässrigen Lösung von Indigschwefelsäure

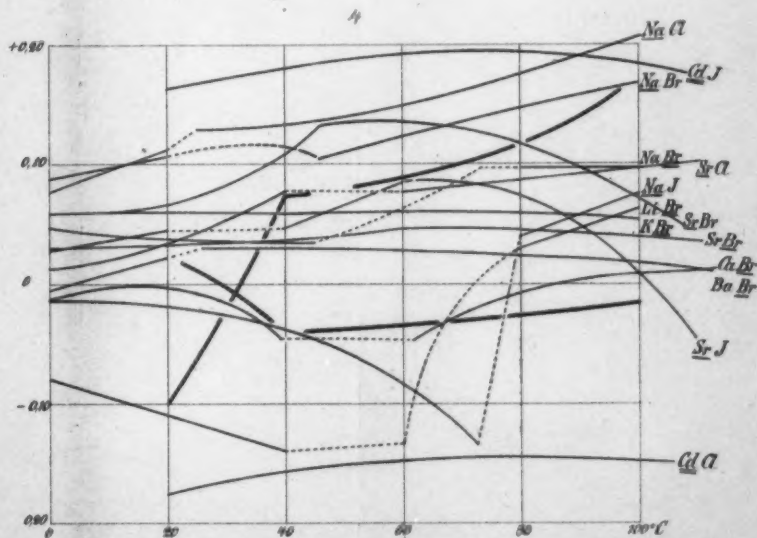
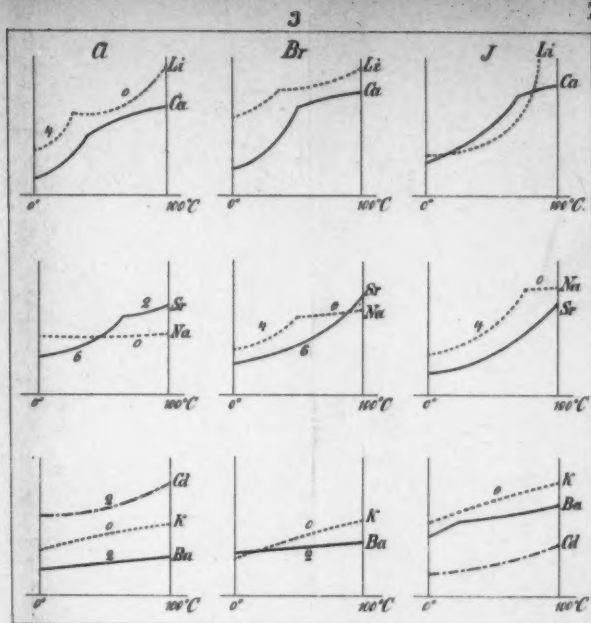
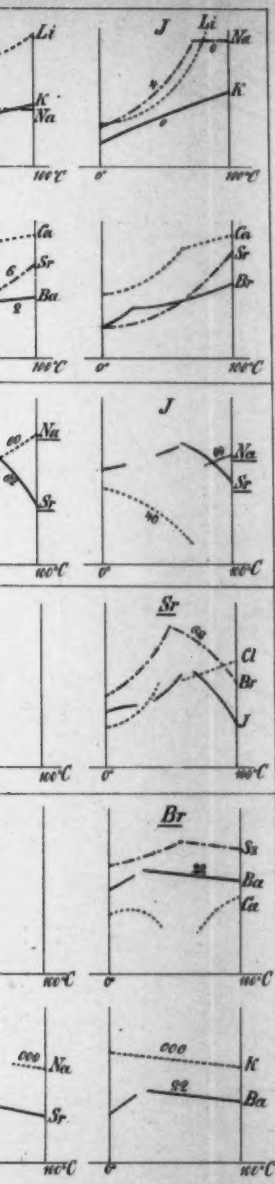
Unverändert.

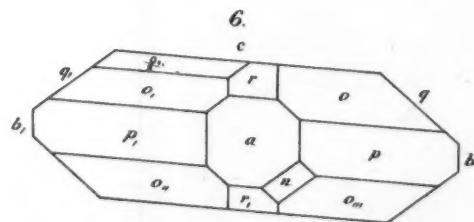
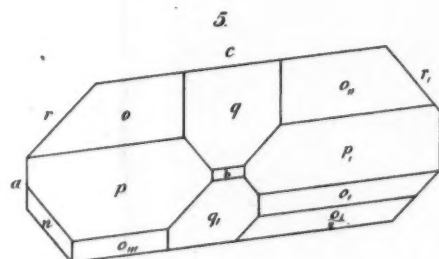
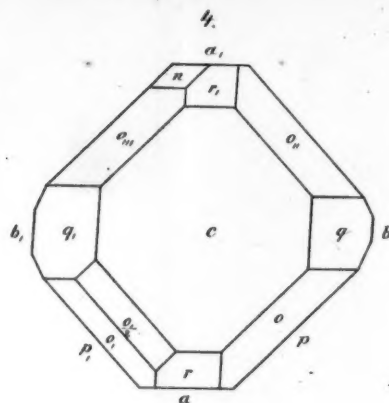
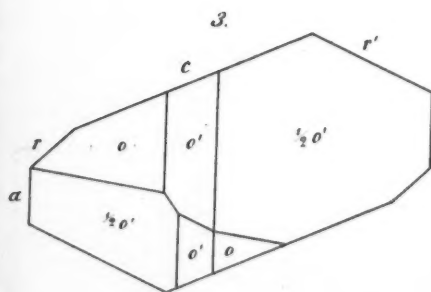
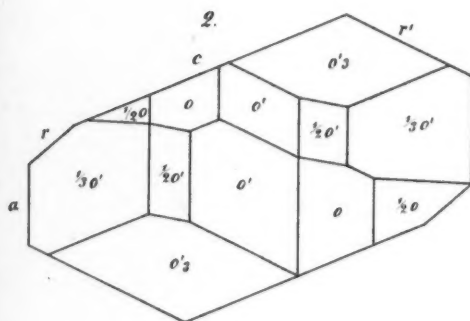
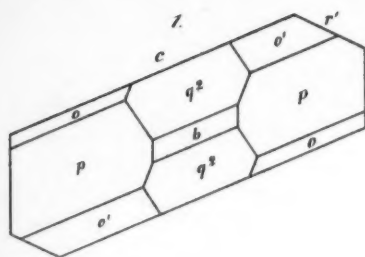
In verdünnte Kalilösung getaucht.

Farblos.	Wasser:
Farblos.	Verdünnte Schwefelsäure.
Helles Indigblau.	Indigschwefelsäure
Dunkles Azulineblau	Azuline.

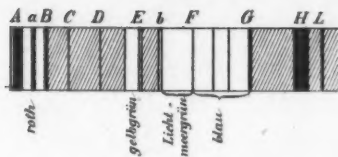
Farblos.
Azulineblau, heller als obenstehendes.







10.



11.



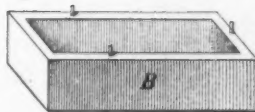
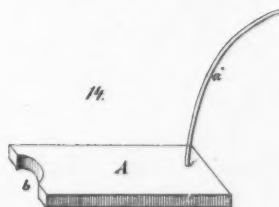
12.

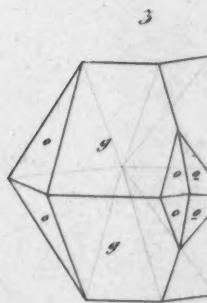
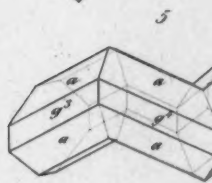
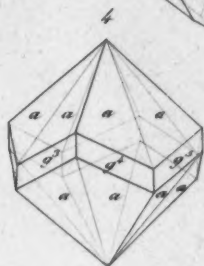


13.



14.





6 Rem dit.

